

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024854 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10L 3/00, C07C 7/20, 9/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012496
- (22) 国際出願日: 2002年11月29日 (29.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-265079 / 2002年9月11日 (11.09.2002) JP
特願2002-265080 2002年9月11日 (11.09.2002) JP
特願2002-267526 2002年9月13日 (13.09.2002) JP
特願2002-271225 2002年9月18日 (18.09.2002) JP
特願2002-272901 2002年9月19日 (19.09.2002) JP

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 幸田 和郎 (KO-HDA, Kazuo) [JP/JP]; 〒230-8611 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目1番地 JFEエンジニアリング株式会社 知的財産室内 Kanagawa (JP). 井田 博之 (IDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒230-8611 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目1番地 JFEエンジニアリング株式会社 知的財産室内 Kanagawa (JP). 宮本 英幸 (MIYAMOTO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒230-8611 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目1番地 JFEエンジニアリング株式会社 知的財産室内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, ID, US, VN.

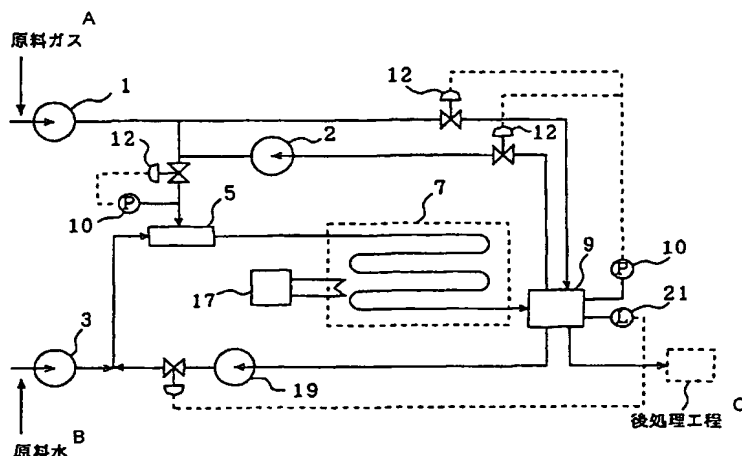
添付公開書類:
— 国際調査報告書

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JFEエンジニアリング株式会社 (JFE ENGINEERING CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GAS CLATHRATE AND PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: ガスクラスレートの製造方法および製造装置



A...FEEDSTOCK GAS
B...FEED STOCK WATER
C...POST-TREATMENT STEP

(57) Abstract: A process for producing a gas clathrate which comprises a mixing/dissolving step in which a feedstock solution and a feedstock gas are mixed on the line so as to dissolve the feedstock gas in the feedstock solution and a formation step in which the feedstock solution having the feedstock gas dissolved therein is flown into a reaction tube channel under cooling to thereby form the gas clathrate. A production apparatus having a line mixer in which a feedstock solution and a feedstock gas are mixed on the line so as to dissolve the feedstock gas in the feedstock solution and a reaction tube channel in which the feedstock solution having the feedstock gas dissolved therein is flown under cooling to thereby form a gas clathrate.

[続葉有]

WO 2004/024854 A1



(57) 要約:

ガスクラスレートの製造方法は、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程とを有する。製造装置は、原料液と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、原料ガスが溶解した原料液を流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる反応管路とを有する。

ガスクラスレートの製造方法および製造装置

技術分野

本発明は、例えば天然ガスなどの原料ガスと液とを反応させてガスクラスレートを製造するガスクラスレートの製造方法及び装置に関する。なお、ガスクラスレートの中、ホスト物質が水の場合にはガスハイドレートと言う。

背景技術

ガスハイドレートは、水分子が構成する籠状構造の内部に天然ガス、二酸化炭素などの気体分子を高濃度に包蔵する氷状の物質である。ガスハイドレートは、単位体積当たり多量の気体を包蔵でき、しかも、天然ガスのハイドレートは、液化天然ガスに比較して、大気圧下比較的高温にて貯蔵・輸送できることから、天然ガス等の輸送、貯蔵への応用が注目されている。

このため、従来は天然に存在するガスハイドレート（いわゆるメタンハイドレート）の利用に関する検討が中心であったが、近年この性質に着目してこれを工業的に製造する試みが行われている。

従来行われていたガスハイドレート製造工程を概説すると、天然ガス等の原料ガスと水を、平衡曲線で示されるハイドレート生成範囲に気体と水の温度、圧力を保持し、両者を接触、溶解させることでガスハイドレートを生成する。生成されたいわゆるシャーベット状のガスハイドレートは、未反応のガスおよび原料水から分離脱水され、さらに凍結、成型等の各処理が行われ、貯蔵設備に貯蔵される。そして、必要に応じて貯蔵設備から搬出して輸送される。

ところで、ガスハイドレートの製造工程において、ガスハイドレートの生成速度を規律する最も重要なファクタは、ガスの水への拡散溶解速度と、ガスと水が反応するときの反応熱を奪う抜熱効率である。

ガスの水への溶解速度と、ガスハイドレート生成時の抜熱効率を高めてガスハ

イドレートを効率よく製造する技術として、例えば図6に示す特開2001-10985号公報に開示された天然ガスハイドレートの製造装置および製造方法の発明がある。

同公報の発明は、耐圧容器51と、耐圧容器51内をガススペース56と気液接触スペース52に区画する多孔質板55と、気液接触スペース52内に2段以上に配置されたコイル蒸発器53と、これに冷媒を供給する冷凍機58と、気液接触スペース52の出口にバッファータンク59を介して連結されたガスハイドレートの貯蔵タンク62と、その底部の水を気液接触スペース52内の底部に供給する原料水供給配管61と、ガススペース56に天然ガスを供給する原料ガス供給配管57とを有するガスハイドレート製造ユニットA、B、Dを天然ガスの成分ガスに応じて複数個連結し、各貯蔵タンク62の上部空間部にガス抜き出し管70を接続し、これを後流の再生ガス混合器66に連結したものである。

しかしながら、上記の従来技術には以下のような問題点がある。

前述のように、生成速度を規律するのは、水中へのガスの拡散溶解速度とガスハイドレート生成時の反応熱を奪う抜熱効率である。

この点、上記の従来技術においては、水中へのガス拡散溶解を促進するために、多孔質板55によってガスの微細気泡を発生させることにより、水とガスとの接触面積を大きくするという方法を採用している。

しかしながら、このような多孔質板55を介して気泡を導入する方法では、発生できる気泡径はさほど小さくなく、気液界面面積拡大によるガス溶解促進効果はあまり期待できない。

一方、一定以上の面積を有する多孔質板55を設置するためのスペースが必要であり、また、耐圧容器51内で気液を接触させるための気液接触スペース52も一定以上確保することが必要となることから、耐圧容器51の容積を大きくする必要があり、設備が大きくなるという問題がある。

さらに、多孔質板55にハイドレートが付着、成長し、最悪の場合には孔が閉塞される虞がある。

また、ガスハイドレート生成時の反応熱の除去も重要なファクターであるが、反応槽である耐圧容器 5 1 の容積が大きいことから、耐圧容器の壁面の冷却だけでは十分な冷却ができない。

このため、上記の従来例においては、水やガスを直接冷却するため耐圧容器 5 1 の内部に冷媒循環コイル 5 3 を設置するという手段を採用しているが、装置が大型化、複雑化するという問題がある。

また、他の問題点として、耐圧容器内でガスハイドレートを生成する場合には、生成したガスハイドレートが耐圧容器内の水面に浮かぶため、それを取り出すための手段（例えばガスハイドレートと水の混合物排出口、及び水面をその位置に制御する装置等）が必要となり、同じく装置の複雑化の問題がある。

このように、従来技術においては、設備が複雑で大がかりになるという問題があった。

発明の開示

本発明は、液中へのガス拡散・溶解と生成反応熱の除去を効率よく行うことができ、かつ装置を単純でコンパクトにできるガスクラスレートの製造方法および装置を得ることを目的としている。

上記目的を達成するために、本発明は、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程とを有するガスクラスレートの製造方法を提供する。

前記混合・溶解工程は、原料ガスを微細気泡状にして連続的に溶解させることからなるのが好ましい。

前記混合・溶解工程は、反応槽を用いることなく、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなり、前記生成工程は、反応槽を用いることなく、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させることからなる。

原料液と原料ガスの混合はラインミキサーによって連続的に行うのが好ましい。

前記混合・溶解工程は、原料液と原料ガスとをラインミキサーによって混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなるのが好ましい。

前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとをラインミキサーによって混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなり、前記生成工程が、原料ガスが溶解した原料液をパイプ状の反応管路に流しながら管路の周面を冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程からなるのがより好ましい。

ラインミキサーを使用する場合には、ラインミキサーと反応管路との間に、圧力調整手段を設けてラインミキサー側の圧力が高くなるように圧力調整する工程を有するのが望ましい。また、ラインミキサーの下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整工程を有するのが望ましい。

本発明のガスクラスレートの製造方法は、前記混合・溶解工程の後、前記ガスクラスレート生成工程の前、または前記生成工程の途中において原料ガスを原料液に溶解させる更なる混合・溶解工程を有するようにしてもよい。

本発明のガスクラスレートの製造方法においては、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程とが分離して行われるようにしてもよい。この場合、前記混合・溶解工程はライン途中で原料ガスと原料液をラインミキサーにより混合して原料ガスを原料液に連続的に溶解させることからなり、前記生成工程は原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させることからなるのが好ましい。

本発明のガスクラスレートの製造方法においては、生成工程は、前記混合・溶解工程で混合溶解された原料ガス全量をクラスレート化することからなるのが好ましい。

前記生成工程は、以下の条件で行うのが好ましい：

- (a) 前記反応管路の出口の圧力 P がクラスレート生成最低圧力 P_0 より高い、
- (b) 反応管路内の温度 T がクラスレート生成最高温度 T_0 より低い、かつ、
- (c) 前記混合・溶解工程で混合溶解された原料ガスが全量クラスレート化するときの生成熱を全て奪えるように、原料液流量、原料液圧力、原料ガス流量、原料ガス圧力、冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径が設定されている。

前記ガスクラスレートの製造方法は、好ましくは、前記生成工程における反応管路を流れる原料液の流速又は供給する原料ガス量のいずれか一方又は両方を変化させることによって生成されるガスクラスレートの粒径を変化させる工程をさらに有する。複数の反応管路の場合には、前記ガスクラスレートの製造方法は、生成工程における前記複数の反応管路のそれぞれを流れる原料液の流速又は各反応管路に供給される原料ガス量のいずれか一方又は両方を異ならせることで各反応管路で生成されるガスクラスレートの粒径が異なるようにする工程を有するのが好ましい。

前記ガスクラスレートの製造方法は、生成したガスクラスレートを、未反応原料ガスと原料液と共に、前記反応管路を通して分離器に送り、ガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液とに分離する工程を有するのが望ましい。さらに、分離器によって分離されたガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液のうち、原料液及び未反応原料ガスを再びラインミキサーに供給する工程を有するのが望ましい。分離器においては、ガスが原料液戻しラインに流入しないように、原料液に封水効果をもたせるように、分離器内の水位を一定レベル以上に制御するのが好ましい。

前記ガスクラスレートの製造方法は、生成したガスクラスレートを未反応原料ガスと原料液と共に前記反応管路を通して分離器に送る工程と、分離器によって、ガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液のスラリーを分離脱水し、高濃度スラリーまたは固体を生成させる分離脱水工程とを有するのがより望ましい。

生成されたガスクラスレートを前記反応管路に連結された分離器にて分離する分離工程を有する場合には、該分離器の圧力を検出する圧力検出工程と、該圧力検出工程で検出された圧力に基づいて、前記混合・溶解工程における供給ガス流量、前

記生成工程における原料液流速のいずれか一方又は両方を調整することによって前記分離器の圧力を調整する圧力調整工程とを有するのが好ましい。

さらに、本発明は、原料液と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、原料ガスが溶解した原料液を流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる反応管路とを有するガスクラスレートの製造装置を提供する。反応管路は一つでも複数でも良い。

前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーであるのが好ましい。

前記ガスクラスレートの製造装置は、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有するのが好ましい。

また、前記ガスクラスレートの製造装置は、前記ラインミキサーの下流側にラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有するのが好ましい。

前記ガスクラスレートの製造装置は、原料ガスと原料液の混合・溶解と反応冷却を行う槽状の耐圧容器を有していない。

前記ガスクラスレートの製造装置は、以下を有するのが望ましい：

- (a) 供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、
- (b) 原料ガス圧力を調整するガス圧力調整手段と、
- (c) 供給する原料液の流量を調整する原料液流量調整手段と
- (d) 原料液の圧力を調整する原料液圧力調整手段と、
- (e) 該反応管路を冷却する冷却装置と、
- (f) 反応管路の圧力を調整する圧力調整手段。

前記 (a) から (f) の手段を有する場合には、前記ラインミキサーに供給された原料ガス全量をクラスレート化できるように、前記ガス流量調整手段、前記ガス圧力調整手段、前記原料液流量調整手段、前記原料液圧力調整手段、前記冷却装置の冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径が設定されている。

また、前記 (a) から (f) の手段を有する場合には、前記反応管路の出口の圧

力 P がクラスレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路内の温度 T がクラスレート生成最高温度 T_0 より低い温度となり、かつ、前記ラインミキサーに供給された原料ガスが全量クラスレート化するときの生成熱を全て奪えるように、前記ガス流量調整手段、前記ガス圧力調整手段、前記原料液流量調整手段、前記原料液圧力調整手段、前記冷却装置の冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径が設定されている。

前記ガスクラスレートの製造装置は、さらに、反応管路の出口の圧力を検出する圧力検出器を有し、該圧力検出器の検出値が予め定めた一定値を越えたときに、ガス流量調整手段、原料液流量調整手段の少なくとも一つが調整されるようにしてもよい。

前記ガスクラスレートの製造装置は、さらに、前記反応管路を流れる原料液の流速を変化させる流速制御手段を有するのが好ましい。反応管路が複数ある場合には、前記複数の反応管路を流れる原料液の流速を制御する流速制御手段を有し、前記流速制御手段は前記複数の反応管路に流れる原料液の流速が異なるように設定されている。

前記ガスクラスレートの製造装置は、さらに、前記ラインミキサーに供給する原料ガスの流量を変化させるガス流量調整手段を有するのが好ましい。

前記ラインミキサーが複数のラインミキサーからなり、前記反応管路が複数の反応管路からなる場合には、前記複数のラインミキサーはそれぞれのラインミキサーに供給する原料ガスの流量を調整するガス流量調整手段を有するのが好ましい。該複数の反応管路を流れる原料ガスの流量が異なるように前記ガス流量制御手段によりそれぞれのラインミキサーに供給される原料ガスの流量が調整される。

前記ガスクラスレートの製造装置は、さらに、反応管路で生成されたガスクラスレート、未反応ガス、原料液とを分離する分離器を有するのが好ましい。前記分離器は、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤーのグループから選択された一つであるのが好ましい。

反応管路で生成されたガスクラスレート、未反応ガス、原料液とを分離する分離

器を有するガスクラスレートの製造装置は、さらに、以下を有するのが好ましい：

- (a) 供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、
- (b) 該分離器の圧力を検出する圧力検出手段と、
- (c) 該圧力検出手段で検出された圧力に基づいて前記ガス流量調整手段のガス流量、前記原料液流速調整手段の原料液流速のいずれか一方又は両方を調整する制御手段。

前記ガスクラスレートの製造装置において、前記ラインミキサーを、前記反応管路の上流側に少なくとも1台設けると共に、前記反応管路の途中に単数又は複数のラインミキサーを設けてもよい。

図面の簡単な説明

図1は、実施の形態1に係わるガスハイドレートの製造装置の概略図である。

図2は、ラインミキサーの説明図である。

図3は、実施の形態1に係わる他のガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図4は、実施の形態1に係わる他のガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図5は、実施の形態1に係わるガスハイドレートの製造方法の説明図である。

図6は、従来技術の天然ガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図7は、実施の形態2に係わるガスクラスレートの製造装置の概略図である。

図8は、実施の形態2に係わる反応管路における全量ハイドレート化のメカニズムを説明するための説明図である。

図9は、実施の形態2に係わる他のガスクラスレートの製造装置を示す概略図である。

図10は、実施の形態2に係わる他のガスクラスレートの製造装置を示す概略図である。

図11は、実施の形態2に係わるガスクラスレートの製造方法の説明図である。

図12は、実施の形態3に係わるガスハイドレートの製造装置の概略図である。

図13は、実施の形態3に係わる他のガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図14は、実施の形態3に係わる他のガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図15は、実施の形態3に係わるガスハイドレートの製造方法の説明図である。

図16は、実施の形態4に係わるガスクラスレートの製造装置の概略図である。

図17は、実施の形態4に係わるガスクラスレートの製造方法の説明図である。

図18は、実施の形態5に係わるガスハイドレートの製造装置の概略図である。

図19は、実施の形態5に係わる他のガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図20は、実施の形態5に係わる他のガスハイドレートの製造装置を示す概略図である。

図21は、実施の形態5に係わるガスハイドレートの製造方法の説明図である。

図22は、実施の形態6に係わるガスハイドレートの製造装置の概略図である。

発明を実施するための形態

実施の形態 1

図 5 は実施の形態 1 のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。まず、図 5 に基づいてガスハイドレート製造工程の概要を説明する。

天然ガスは、 $1 \sim 10^{\circ}\text{C}$ に冷却され重質成分がコンデンセートとして分離される (S 1)。一方、水も $1 \sim 10^{\circ}\text{C}$ に冷却され (S 2)、この冷却水と天然ガスが $1 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 、50 気圧の状態で反応してガスハイドレートが生成される (S 3)。生成されたスラリー状のガスハイドレートは分離脱水処理され高濃度スラリーまたは固体にされ (S 4)、ここで分離された水及び未反応ガスは再び反応工程 (S 3) に戻される。

分離脱水処理されたガスハイドレートは -15°C 程度の温度で凍結処理される (S 5)。この凍結処理は S 4 で分離脱水処理されたガスハイドレートの表面に付着した水分を凍結させて氷の殻を作ることにより、ガスハイドレートの安定化を図るためである。

凍結処理の後、50 気圧から大気圧に減圧する減圧処理を行う (S 6)。その後、凍結処理されたガスハイドレートをペレット状に成形処理し (S 7)、サイロ等の貯蔵設備で貯蔵され (S 8)、要求に応じてベルトコンベア等の積み出し設備で積み出し処理され (S 9)、輸送船等の輸送装置で長距離輸送に供される (S 10)。

以上がガスハイドレート製造工程の概要であるが、本実施の形態は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程 (S 3) において工夫をしたものである。以下、この点について詳細に説明する。

図 1 は実施の形態 1 の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図 1 に基づいて本実施の形態 1 の構成機器について説明する。

実施の形態 1 のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇圧するガス昇圧機 1、2、原料水を供給する原料水ポンプ 3、19、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサー 5、ラインミ

キサー 5 でミキシングされたものを冷却してガスハイドレートを生成する反応管路 7、反応管路 7 で生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離する分離器 9 とを備えている。

そして、各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結され、要所には圧力検出器 10 が設置され、この圧力検出器 10 の信号によって配管ラインに設置された各バルブ 12 が制御され、当該配管ラインの圧力、流量が調整されるように構成されている。

上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。

本実施の形態 1 のラインミキサー 5 は、図 2（西華産業株式会社「OHR ラインミキサー」カタログ第 7 頁より引用）に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった 2 段状の筒状体 11 からなり、この筒状体 11 の大径部 11 a 中にガイドベーンと呼ばれる翼体 13 を有し、その先の小径部 11 b 内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体 15 を有している。

このようなラインミキサー 5 においては、原料水ポンプ 3 によってラインミキサー 5 に供給された原料水が翼体 13 によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体 15 によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

反応管路 7 は単数または複数の屈曲した管からなり、この管の周面をチラー 17 で冷却するようになっている。このように、反応管路 7 を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来例のように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

なお、このような反応管路 7 を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー 5 によって行い、反応管路 7 では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状の耐圧容器内で行っていたため、混合・溶解

には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を反応槽の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

分離器 9 は、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離するものであるが、分離器 9 の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

次に、以上のように構成された本実施の形態 1 の装置によってガスハイドレートを製造する製造工程の説明をする。

原料ガスの圧力をガス昇圧機 1 によって所定の圧力に昇圧する。また、原料水も原料水ポンプ 3 によって所定の圧力に昇圧する。これら、昇圧された原料ガスと原料水をそれぞれラインミキサー 5 に供給する。ラインミキサー 5 に供給された原料ガスと原料水とは、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

原料水に原料ガスが溶け込んだもの（未溶解の微細気泡も含んだ状態のもの）が反応管路 7 に送られ、チラー 17 によって冷却されてガスハイドレートが生成される。そして、ここで生成されたガスハイドレートは未反応ガス、原料水と共に管路を流れてゆき分離器 9 に送られる。

このように本実施の形態 1 では、原料水と原料ガスの反応を管路で移動させながら行うようにしたので、このガスハイドレート生成工程では、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水）が一旦分離器 9 まで送られることになり、従来例のように生成されたガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できる。

分離器 9 に送られたガスハイドレート、未反応ガス、原料水の混合物は、分離器 9 によってガスハイドレート、未反応ガス、原料水に分離される。分離された原料水はポンプ 19 によって再びラインミキサー 5 に供給され、未反応の原料ガスはガス昇圧機 2 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 に供給され

る。

一方、生成されたガスハイドレートは分離器 9 から取り出され、後処理工程（図 5 における S 5 以降の工程）に送られる。

なお、分離器 9 においては、分離器 9 内の水位がレベル計 2 1 で検知され、分離器 9 内の水位が一定レベル以上になるように制御されている。これは、ガスが原料水戻しラインに流入しないように、原料水に封水効果をもたせるためである。そして、封水に不要な原料水は原料水ポンプ 1 9 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 に供給される。

また、ガス昇圧機 1 によって昇圧された原料ガスを直接分離器 9 に供給しているが、これは分離器 9 内の圧力を一定以上に保つためである。

以上のように、本実施の形態によれば、原料ガスの原料水への溶解を、筒体からなるラインミキサー 5 で連続的に行うようにしたので、省スペースでかつ効率的に行うことができる。

また、原料ガスの原料水への溶解を反応槽とは別のラインミキサー 5 によって行うようにした結果、従来の反応槽に代えてパイプ状の反応管路 7 を用いることができ、管路の周面を冷却するという単純かつコンパクトな冷却手段が可能となる。

しかも、ラインミキサー 5 による原料ガスの溶解、反応管路 7 におけるガスハイドレートの生成のいずれも連続的に行うようにしているので、ガスハイドレートの製造効率を飛躍的に高めることができる。

なお、上記の実施の形態においては、ラインミキサー 5 と反応管路 7 との間に圧力を調整する手段を何ら設けていなかった。

しかし、図 3 に示すように、ラインミキサー 5 と反応管路 7 との間に、圧力検出器及び調整バルブ 2 5 からなる圧力調整手段 2 7 を設けるようにしてもよい。

圧力調整手段 2 7 を設けることによってラインミキサー 5 側の圧力を高くすることができ、ラインミキサー 5 による原料ガスの原料水への溶解をより促進できる。

また、原料ガスの原料水への溶解をより促進させるために、図 4 に示すように

ラインミキサー 5 の下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整手段としての滞留部 29 を設けてもよい。滞留部 29 を設けることにより、ラインミキサー 5 で微細気泡となった原料ガスが原料水に溶解するための時間を稼ぐことができ、これによって溶解促進を図ることができる。

なお、滞留部 29 の具体例としては、一定の容積を有するタンクが考えられる。

なお、上記の説明においては各工程における温度、圧力について特に明示しないが、一例としては図 5 で示したものを挙げることができる。ただ、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。

また、上記の実施の形態においては、原料ガスとしてメタンガスを主成分とする天然ガスについて説明したが、その他の例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

さらに、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開 2000-447 号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあって気液を連続的に混合できるものを広く含む。

また、上記の実施の形態においては反応管路 7 の例として、単数または複数の屈曲管を示したが、分岐した複数本の直管で構成してもよい。

実施の形態 2

実施の形態 2 に係るガスクラスレートの製造方法は、原料液と原料ガスとを反応させてガスクラスレートを製造する方法において、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成するガスクラスレート生成工程とを備え、該ガスクラスレート生成工程においては、前記混合・溶解工程で混合溶解された原料ガス全量をクラスレート化するようにしたものである。

また、原料液と原料ガスとを反応させてガスクラスレートを製造する方法において、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成するガスクラスレート生成工程とを備え、該ガスクラスレート生成工程において、前記反応管路の出口の圧力 P がクラスレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路内の温度 T がクラスレート生成最高温度 T_0 より低い温度となり、かつ、前記混合・溶解工程で混合溶解された原料ガスが全量クラスレート化するときの生成熱を全て奪えるように、原料液流量、原料液圧力、原料ガス流量、原料ガス圧力、冷却能力、反応管路長さ及び反応管路徑を設定したものである。

また、実施の形態 2 に係るガスクラスレートの製造装置は、原料液と原料ガスとを反応させてガスクラスレートを製造する装置において、供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、原料ガス圧力を調整するガス圧力調整手段と、供給する原料液の流量を調整する原料液流量調整手段と、原料液の圧力を調整する原料液圧力調整手段と、原料液と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、原料ガスが混合・溶解された原料液を流しながら冷却する反応管路と、該反応管路を冷却する冷却装置と、反応管路の圧力を調整する圧力調整手段とを備え、前記ラインミキサーに供給された原料ガス全量をクラスレート化できるように、前記ガス流量調整手段、前記ガス圧力調整手段、前記原料液流量調整手段、前記原料液圧力調整手段、前記冷却装置の冷却能力、反応管路長さ及び反応管路徑を設定したものである。

また、原料液と原料ガスとを反応させてガスクラスレートを製造する装置におい

て、供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、原料ガス圧力を調整するガス圧力調整手段と、供給する原料液の流量を調整する原料液流量調整手段と、原料液の圧力を調整する原料液圧力調整手段と、原料液と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、原料ガスが混合・溶解された原料液を流しながら冷却する反応管路と、該反応管路を冷却する冷却装置と、反応管路の圧力を調整する圧力調整手段とを備え、前記反応管路の出口の圧力 P がクラスレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路内の温度 T がクラスレート生成最高温度 T_0 より低い温度となり、かつ、前記ラインミキサーに供給された原料ガスが全量クラスレート化するときの生成熱を全て奪えるように、前記ガス流量調整手段、前記ガス圧力調整手段、前記原料液流量調整手段、前記原料液圧力調整手段、前記冷却装置の冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径を設定したものである。

また、反応管路の出口の圧力を検出する圧力検出器を設け、該圧力検出器の検出値が予め定めた一定値を越えたときに、ガス流量調整手段、原料液流量調整手段のいずれか一方又は両方を調整するようにしたものである。

また、ラインミキサーが原料ガスの微細気泡を発生させるものであることを特徴とするものである。

以下においてはガスクラスレートの一態様であるガスハイドレート为例に挙げて説明する。

図11は実施の形態2のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。

実施の形態2は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程(S3)において全量をハイドレート化出来るようにすることにより、複合ガスからなる原料ガスの組成とハイドレートの組成が同一になるようにしたものである。以下、この点について詳細に説明する。

図7は実施の形態2の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図7に基づいて実施の形態2の構成機器について説明する。

実施の形態2のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇

圧するガス昇圧機 1（本発明のガス圧力調整手段に相当する）、原料水を昇圧供給する原料水ポンプ 3、19（本発明の原料水圧力調整手段に相当する）、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサー 5、ラインミキサー 5 でミキシングされたものを流しながら冷却してガスハイドレートを生成する反応管路 7、反応管路 7 を冷却する冷却装置としてのチラー 17、反応管路 7 で生成されたガスハイドレートと原料水を分離する分離器 9 とを備えている。

そして、各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結されている。また、分離器 9 には圧力検出器 10 が設置され、この圧力検出器 10 の信号によって配管ラインに設置されたバルブ 12 a（ガス流量調整手段に相当）、バルブ 12 b（原料水量調整手段に相当）、バルブ 12 c（ガス圧力調整手段に相当）が制御され、配管ラインの圧力、流量が調整されるように構成されている。

上記構成において、分離器 9 の圧力（反応管路 7 の出口の圧力に相当する） P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路 7 内の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度となるように、バルブ 12 a、12 b、12 c、ガス昇圧機 1、原料水ポンプ 3、19、チラー 17 の冷却能力、反応管路 7 の長さ及び反応管路 7 の径を設定している。

なお、同一のチラーでも、チラーの冷却能力（単位時間の除熱量）は冷媒の温度により異なり、冷媒温度が高いほど、冷却能力は大きい。したがって、実施の形態 2 における「冷却能力の設定」とは、反応管路 7 を冷却する冷媒の温度設定も含む。

上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。

本実施の形態のラインミキサー 5 は、図 2（西華産業株式会社「OHR ラインミキサー」カタログ第 7 頁より引用）に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった 2 段状の筒状体 11 からなり、この筒状体 11 の大径部 11 a 中にガイドペーンと呼ばれる翼体 13 を有し、その先の小径部 11 b 内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体 15 を有している。

このようなラインミキサー 5 においては、原料水ポンプ 3 によってラインミキサー 5 に供給された原料水が翼体 13 によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体 15 によってさらに強烈に攪拌され、

その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

反応管路 7 は単数または複数の屈曲した管からなり、この管の周面をチラー 17 で冷却するようになっている。このように、反応管路 7 を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、特開 2001-10985 に示される従来例のように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

反応管路の具体例としては、原料ガスと原料液が流れる管路の周囲に冷媒が流れる通路を形成した二重管熱交換器や、シェル・アンド・チューブ熱交換器（多管円筒式熱交換器）などがある。

ところで、上記のような反応管路 7 を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー 5 によって行い、反応管路 7 では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、特開 2001-10985 に示した例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状の耐圧容器内で行っていたため、混合・溶解には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を反応槽の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、実施の形態 2 においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

分離器 9 は、主としてガスハイドレートと原料水を分離するものであるが、分離器 9 の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリー濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

分離器 9 には昇圧された原料ガスが供給され、この原料ガス圧力によって分離器 9 の圧力がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高くなるように調整されている。分離器 9 の圧力を P_0 より高くなるように調整することで、上流側である反応管路 7 内の圧力は P_0 よりも高圧になる。

次に、上記のように構成された実施の形態 2 の装置によってガスハイドレートを

製造する製造工程の説明をする。

原料ガスの圧力をガス昇圧機 1 によって所定の圧力に昇圧する。また、原料水も原料水ポンプ 3 によって所定の圧力に昇圧する。これら、昇圧された原料ガスと原料水を図示しないクーラーによって冷却し、それぞれラインミキサー 5 に供給する。ラインミキサー 5 に供給された原料ガスと原料水とは、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

原料水に原料ガスが溶け込んだもの（未溶解の微細気泡も含んだ状態のもの）が反応管路 7 に送られ、チラー 17 によって冷却され、微細気泡となって原料水に混合・溶解された原料ガスが全量ガスハイドレート化される。

この全量ガスハイドレート化が実現されるためには、反応管路の出口の圧力 P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路内の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度となり、かつ、ラインミキサー 5 によって混合溶解された原料ガスが全量ハイドレート化するときの生成熱を全て奪えるように、原料液流量、原料液圧力、原料ガス流量、原料ガス圧力、冷却能力、反応管路長さ及び反応管路徑を設定されている必要がある。

つまり、全量ハイドレート化のためには、原料液流量、原料液圧力、原料ガス流量、原料ガス圧力、冷却能力、反応管路長さ及び反応管路徑という 7 つのパラメータの設定が必要である。以下、これら各パラメータとハイドレート生成量との関係について説明する。

まず、十分な冷却能力がある場合の原料水流量とハイドレート生成量との関係について説明する。

ハイドレートの水和数（下記）から定まる水量よりも水が多い場合には、原料水の流量は基本的にはハイドレート生成量に無関係である。

ハイドレートの水和数（水とガスの組成比：ハイドレート中の水分子とガス分子の比率）は、メタンハイドレートの場合、理論的には 5.75（ガス分子 1 モルに対して水分子 5.75 モル）である。ただ、実際には水分子で形成する全ての籠にガス分子が入るとは限らないため、水和数は 5.75 より大きい（ガス分子 1 モル

に対して水分子5.75モル以上) 値である。

水和数から定まる量よりも原料水が少ない場合には、ハイドレート生成量は原料水流量に比例する。この場合は生成が完了した時点でガスと固体のハイドレートが残ることになる。

なお、厳密には、原料水流量の変化(=反応管内の流速が変化)に伴い、管内面の熱伝達率が変化(冷却効率が変化)することによる生成量の変化が考えられる。

原料ガス流量とハイドレート生成量との関係も原料水流量との関係と同様である。つまり、十分な冷却能力がある場合、ハイドレートの水和数から定まるガス量よりもガスが多い場合には、ガス流量はハイドレート生成量に無関係である。

他方、水和数から定まる量よりもガスが少ない場合には、ハイドレート生成量はガス流量に比例する。この場合は生成が完了した時点で原料水と固体のハイドレートが残ることになる。

実施の形態2においては、図7において分離器で分離された未反応の原料水をラインミキサーに戻すポンプ19が設けられており、水和数から定まる量よりも原料水は多く、原料ガスは少なく供給してハイドレートを生成することを想定している。

次に、原料水、および原料ガスの圧力と温度とハイドレート生成量の関係について説明する。

ハイドレート生成範囲内では、圧力が高く、温度が低いほど生成しやすい。したがって、十分な冷却能力(単位時間の除熱熱量)がある場合、生成範囲内では高圧、低温であるほど生成速度が速い。冷却能力に限界がある場合は、生成速度は冷却能力で定まる。

原料ガスと原料水を混合、溶解する場合、極めてミクロな視点で考える場合を除き、両者の圧力は等しい。

また、混合の初期には両者の温度が異なる場合があるが、反応管路を流れる間に等しくなる。

次に、冷却能力とハイドレート生成量との関係について説明する。

原料ガスがメタンの場合、ハイドレート生成に伴う発熱量(生成熱)はメタン1モル当たり以下の通りである。

- ・約14.5 kcal/mol (0℃において)
- ・約17 kcal/mol (10℃において)

原料水中へのガス拡散、溶解が十分であれば、ハイドレートの生成量は冷却（除熱）熱量に比例する。したがって、原料水中へのガス拡散、溶解が十分でも、冷却能力が不十分な場合は、ハイドレート生成に伴い、原料ガスが溶解した原料水の温度が上昇し、その時の圧力に対応したハイドレート生成最高温度（圧力が高いほど高い）に達した時点で生成が停止する。そして、その時点で未反応の原料ガスがあれば、それは原料水中での溶存ガス、あるいは気泡の形でガスのまま残る。逆に言えば、冷却能力が十分ということは、原料ガスが全量ハイドレート化する間、温度を生成範囲内に保つことが可能ということである。

もっとも、冷却能力が過大な場合は、ハイドレート化が進行しつつも反応管路内の流体温度が低下してゆき、凍結の恐れがあるので、冷却能力は大きければよいというものでもない。

なお、冷却能力は、チラーの能力と反応管路仕様（管路長さ、径、肉厚、材質等）、冷媒と反応管路内流体の温度差等から定まる熱伝達能力とで定まる。

最後に、反応管路長さ及び反応管路徑とハイドレート生成量との関係について説明する。

一般に、反応管路長さ及び反応管路徑はチラーの冷却能力を十分に活かすように設定されるので、反応管路長さ及び反応管路徑はこれら単独でハイドレート生成量と関係すると言うよりも、冷却能力というパラメータを介してハイドレート生成と関係する。以下、具体的に説明する。

反応管路長さと冷却能力の関係は、他の条件が同じ場合には、反応管路長さが長いほど冷却能力は大きい。反応管路徑と冷却能力の関係はもう少し複雑であり、管路徑を小さくすれば管内の流速が大きくなり、管内面熱伝達率は大きくなるが、管表面積は減少するため、両者のバランスで冷却能力の増加、減少が定まるという関係にある。

ところで、一般に、熱交換器では、管内面熱伝達率を大きくするために管径を小さくし、表面積の減少については、管長の増加、または本数の増加で対応し、コス

トも含めた最適な仕様とする。

ハイドレート生成量と7つのパラメータの関係は以上の通りであるが、以下ではこれらのパラメータが適切に設定されていることを前提として、全量ハイドレート化のメカニズムを説明する。

図8は反応管路7における全量ハイドレート化のメカニズムを説明するための説明図であり、反応管路7に供給されたある一定量の原料ガスに着目して、この原料ガスがハイドレート化するメカニズムを時間の経過と共に模式的に示したものである。

図8において、縦軸は原料ガス、原料水（以下において「原料水」というときは原料水のみのもを意味する場合と原料水に原料ガスが溶け込んだ状態のもを意味する場合の両方がある。）、ガスハイドレートの量を示し、太線より上側がメタン、下側がプロパンを示している。また、横軸は時間の流れを示しており、着目すべき時期を①～⑩（図中では丸数字で示している。以下同様）で示している（この①～⑩の系統図7における位置関係を明確にするため、図8の相当箇所に①～⑩を記載している。）。

なお、説明の便宜から原料ガスとしては、メタンとプロパンの2種類のガスの混合ガスを想定しており、その割合をメタン：プロパンが17：6としている（①参照）。

ラインミキサー5において、原料ガスと戻り水（原料水に混合ガスが溶け込んで平衡濃度になったもの）及び補給水が混合される（②参照）。なお、図8においては、混合直後ではガスの溶解はないものとして示してある。

ラインミキサー5によって原料ガスは微細気泡となり、原料水に溶解して原料水全体が平衡濃度に到達する（③参照）。

原料水が平衡濃度に到達すると、反応管路7の圧力 P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路7内の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低くなるように設定しているので、ガスハイドレートの生成が開始される。このとき、メタンとプロパンが原料水に溶け込んでいるが、プロパンの方がハイドレート化し易いために、原料ガス組成に比べてプロパンの含有量がより多いガスハイドレートが

生成される（④参照：図において、ガスハイドレートの量を示すグラフが太線よりも上に1目盛、下に2目盛となっている。）。

ガスハイドレートの生成には発熱を伴うことになるが、発熱量に相当する熱量をチラー17の冷却で奪うことで、反応管路7の温度はハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度に保たれる。なお、ハイドレート化の速度を増すためには、温度を T_0 よりある程度以上低く設定し、圧力を P_0 よりもある程度以上高く設定したほうがよい。温度の下げ幅としては2℃程度以上が好ましい。もっとも、冷却しすぎると原料水が凝固して反応管路7内の流れが阻害されるので、チラー17での冷却能力は、原料水が凝固点以下にならないように設定されている。

なお、ガスハイドレートが生成されると、原料水の量も減少することになるが、図が複雑化するのを避けるために、図8においては④～⑨までは原料水量が変化しないように記載している。

ガスハイドレートが生成されると溶解ガス濃度が下がり、平衡濃度になるまで原料ガスがさらに溶け込むと共に、プロパン含有量の多いガスハイドレートがさらに生成され（⑤⑥参照）、生成されたガスハイドレートは、原料水と共に反応管路7を流れてゆく。

⑥においてプロパンが全量原料水に溶け込んだので、その後は、メタンのみが原料水に溶け込み、原料ガス組成に比べてよりメタンが多く含有されたガスハイドレートが生成し始め（⑦参照）、同様の反応が継続する（⑧、⑨参照）。

反応管路7の出口では供給された原料ガスの全量がハイドレート化し（⑩参照）、原料水と共に分離器9に送られる。

分離器9には反応管路7における反応開始後、前半において生成されたプロパンの含有量の多いガスハイドレートと、後半に生成されたメタンの含有量の多いガスハイドレートが送られることになるが、原料ガスの全量がハイドレート化していることから、生成されたハイドレート全体としてみれば原料ガスと同一組成のものとなる。

なお、⑩においては、④～⑩の反応による原料水の減少をまとめた形で表現している。⑩においては平衡濃度の原料水が残っているが、これは原料水ポンプ19に

よって再びラインミキサー 5 に供給される。

一方、生成されたガスハイドレートは分離器 9 から取り出され、後処理工程（図 11 における S 5 以降の工程）に送られる。

なお、分離器 9 においては、分離器 9 内の水位がレベル計 21 で検知され、バルブ 12 d を制御することで分離器 9 内の水位が一定レベル以上になるように制御されている。これは、ガスが原料水戻しラインに流入しないように、原料水に封水効果をもたせるためである。そして、封水に不要な原料水は、上述したように、原料水ポンプ 19 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 に供給される。

以上のように本実施の形態においては、ラインミキサー 5 によって原料ガスを原料水へ連続的に溶解させ、パイプ状の反応管路 7 を用いて供給された原料ガス全量をハイドレート化するようにしたので、供給した原料ガスの組成と同一の組成のガスハイドレートを生成できる。

また、本実施の形態においては、原料水と原料ガスの反応を管路を移動させながら行うようにしているので、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、原料水）が一旦分離器 9 まで送られることになり、生成されたガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できる。

また、全量ハイドレート化するために、分離器 9 に未反応ガスが送られることがなく、未反応ガスをラインミキサー 5 に戻すための配管やコンプレッサーが不要となり、この意味でも装置の構成が単純化できる。

なお、上記の説明では反応管路 7 の出口では供給した原料ガスが全量ハイドレート化することを前提として説明したが、種々の条件などで反応管路 7 で原料ガスが全量ハイドレート化しなかった場合には以下のようにすればよい。

反応管路 7 で原料ガスが全量ハイドレート化しなかった場合には、未反応の原料ガスが分離器 9 に供給されることになる。その場合には、分離器 9 の圧力が上昇する。したがって、反応管路 7 で原料ガスが全量ハイドレート化したかどうかは、分離器 9 内の圧力上昇を検知すれば分かる。

そこで、分離器 9 に設置した圧力検出器 10 によって分離器 9 内の圧力上昇を検知して、圧力上昇値があらかじめ設定した値を越えた場合には、原料ガスが分離器

9に流入して全量ハイドレート化ができていないと判断して、バルブ12aを絞って供給量を少なくするようにすればよい。

なお、分離器9に供給された過剰の原料ガスは分離器9内でハイドレート化し、それによって分離器9の圧力を所定値まで下げることができる。もっとも、分離器9内でのハイドレート化のみによっては分離器9の圧力を所定値まで下げることができないときは、分離器9からラインミキサー5に通ずる戻り配管を設けて、余分な原料ガスを戻すようにすればよい。この点は後述の図9、図10においても同様である。

また、上記の実施の形態においては、ラインミキサー5と反応管路7との間に圧力を調整する手段を何ら設けていなかった。

しかし、図9に示すように、ラインミキサー5と反応管路7との間に、圧力検出器23及び圧力調整バルブ25を設けるようにしてもよい。

圧力調整バルブ2を調整することによりラインミキサー5側の圧力を高くすることができ、ラインミキサー5による原料ガスの原料水への溶解をより促進できる。

また、原料ガスの原料水への溶解をより促進させるために、図10に示すようにラインミキサー5の下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整手段としての滞留部29を設けてもよい。滞留部29を設けることにより、ラインミキサー5で微細気泡となった原料ガスが原料水に溶解するための時間を稼ぐことができ、これによって溶解促進を図ることができる。

なお、滞留部29の具体例としては、一定の容積を有するタンクが考えられる。

また、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開2000-447号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあって気液を連続的に混合できるものを広く含む。

また、上記の実施の形態においては反応管路7の例として、単数または複数の屈曲管を示したが、分岐した複数本の直管で構成してもよい。

また、上記の実施の形態においては、原料水の種類を明示しなかったが、例えば、淡水、海水、不凍液等が考えられる。また、原料水に代えて、液体ホスト物質やホスト物質溶液のような原料液を用いることも考えられる。その場合に生成される物質の名称はガスハイドレートではなく、ガスクラスレートであることは言うまでもない。

実施の形態 3

実施の形態 3 に係るガスハイドレートの製造方法は、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する方法において、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程とを備え、該ガスハイドレート生成工程における反応管路を流れる原料水の流速又は供給する原料ガス量のいずれか一方又は両方を変化させることで生成されるガスハイドレートの粒径を変化させるようにしたものである。

また、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する方法において、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを複数の反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程とを備え、該ガスハイドレート生成工程における前記複数の反応管路のそれぞれを流れる原料水の流速又は各反応管路に供給される原料ガス量のいずれか一方又は両方を異ならせることで各反応管路で生成されるガスハイドレートの粒径が異なるようにしたものである。

また、実施の形態 3 に係るガスハイドレートの製造装置は、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、混合・溶解されたものを冷却する反応管路と、該反応管路を流れる原料水の流速を変化させる流速制御手段を設けたものである。

また、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、混合・溶解されたものを冷却する複数の反応管路と、該複数の反応管路を流れる原料水の流速を制御する流速制御手段とを備え、前記複数の反応管路に流れる原料水の流速が異なるように前記流速制御手段を設定したものである。

また、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにお

いて、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、該ラインミキサーに供給する原料ガスの流量を変化させるガス流量調整手段と、前記ラインミキサーで混合・溶解されたものを冷却する反応管路とを備えたものである。

また、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水と原料ガスをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、該ラインミキサーに供給する原料ガスの流量を調整するガス流量調整手段からなる溶解・混合装置を複数設け、それぞれの溶解・混合装置によって混合・溶解されたものを冷却する複数の反応管路を備え、該複数の反応管路を流れる原料ガスの流量が異なるように前記ガス流量制御手段を設定したものである。

実施の形態 3-1.

図 15 は実施の形態 3-1 のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。

本実施の形態 3-1 は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程 (S 3) において工夫して、生成されるガスハイドレートの粒径を変化させるようにしたものである。以下、この点について詳細に説明する。

図 12 は実施の形態 3-1 の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図 12 に基づいて実施の形態 3-1 の構成機器について説明する。

本実施の形態のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇圧するガス昇圧機 1、2、原料水を供給する原料水ポンプ 3、19、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサー 5、ラインミキサー 5 でミキシングされたものを冷却しながら流してガスハイドレートを生成する反応管路 7、反応管路 7 で生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離する分離器 9 とを備えている。

各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結されている。ラインミキサー 5 に原料ガスを供給する配管ラインにはガス流量を調整するガス流量制御弁 4 が設けられている。そして、ガス流量制御手段 4 とラインミキサー 5

で本発明の溶解・混合装置を構成している。

ラインミキサー 5 から反応管路 7 に通ずる配管ラインには原料ガスが溶解した（微細気泡のガスを含む）原料水の流速を調整する流速制御弁 6 が設けられている。

また、分離器 9 には圧力検出器 10 が設置され、この圧力検出器 10 の信号によって分離器 9 に原料ガスを供給する配管ラインのバルブ 12 a 及び分離器 9 のガスをラインミキサー 5 側に戻す配管ラインのバルブ 12 b が制御される。

上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。

本実施の形態のラインミキサー 5 は、図 2（西華産業株式会社「OHR ラインミキサー」カタログ第 7 頁より引用）に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった 2 段状の筒状体 11 からなり、この筒状体 11 の大径部 11 a 中にガイドペーンと呼ばれる翼体 13 を有し、その先の小径部 11 b 内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体 15 を有している。

このようなラインミキサー 5 においては、原料水ポンプ 3 によってラインミキサー 5 に供給された原料水が翼体 13 によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体 15 によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

反応管路 7 は屈曲した管からなり、この管の周面をチラー 17 で冷却するようになっている。このように、反応管路 7 を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来一般的に行われていたように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

なお、このような反応管路 7 を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー 5 によって行い、反応管路 7 では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状の耐圧容器内で行っていたため、混合・溶解には

一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を反応槽の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

分離器 9 は、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離するものであるが、分離器 9 の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器 9、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

次に、以上のように構成された本実施の形態の装置によって粒径の異なるガスハイドレートを製造する方法を説明する。

原料ガスの圧力をガス昇圧機 1 によって所定の圧力に昇圧する。また、原料水も原料ポンプ 3 によって所定の圧力に昇圧する。昇圧された原料ガスはガス流量制御弁 4 によって制御されて一定量がラインミキサー 5 に供給され、同じくラインミキサー 5 に供給された原料水と共に、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

原料水に原料ガスが溶け込んだもの（未溶解の微細気泡も含んだ状態のもの）は流速制御弁 6 で一定流速に制御されて反応管路 7 に送られ、チラー 17 によって冷却されてガスハイドレートが生成される。そして、ここで生成されたガスハイドレートは未反応ガス、原料水と共に管路を流れてゆき分離器 9 に送られる。このようにしてある粒径のガスハイドレートが一定量生成される。

次に、今生成したのとは異なる粒径のガスハイドレートを生成する方法について説明する。

異なる粒径のガスハイドレートを生成するには、各制御弁 4、6 を調整することになるが、ここで各制御弁を調整したときに粒径が変化するメカニズムについて説明する。

その前提として、反応管路 7 におけるハイドレート生成のメカニズムを説明する。ラインミキサー 5 によって、原料ガスと原料水が混合され、原料ガスは微細気泡となり、原料水に溶解して原料水全体が平衡濃度に到達する。

原料水が平衡濃度に到達すると、反応管路 7 の圧力 P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路 7 の各部の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低くなるように設定しているため、ガスハイドレートの生成が開始される。ガスハイドレートの生成には発熱を伴うことになるが、発熱量に相当する熱量をチラー 17 の冷却で奪うことで、反応管路 7 の温度はハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度に保たれる。なお、冷却しすぎると原料水が凝固して反応管路 7 内の流れが阻害されるので、チラー 17 での冷却能力は、原料水が凝固点以下にならないように設定されている。

ガスハイドレートが生成されると溶解ガス濃度が下がり、平衡濃度になるまで原料ガスがさらに溶解し、平衡濃度以上になるとさらにガスハイドレートが生成される。このとき、後から生成されるガスハイドレートは先に生成されたものに結合して粒径の大きいものに成長していく。生成されたガスハイドレートは反応管路 7 内を流れてゆき、原料水、未反応ガス（全量ハイドレート化した場合には未反応ガスはない）と共に、分離器 9 に送られる。

以上のようなガスハイドレート生成メカニズムにおいて、流速制御弁 6 を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を速くした場合には、反応管路 7 を流れるガスハイドレートの速度が増し、反応管路 7 の上流側で生成されたガスハイドレートが反応管路 7 に滞留する時間が短くなる。そのため、上流側で生成されたガスハイドレートの結晶が成長する時間が短くなり、その結果、粒径の小さいガスハイドレートが分離器 9 に送られることになる。

逆に、流速制御弁 6 を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を遅くした場合には、反応管路 7 の上流側で生成されたガスハイドレートが反応管路 7 に滞留する時間が長くなる。そのため、上流側で生成されたガスハイドレートの結晶が成長する時間が長くなり、その結果、粒径の大きいガスハイドレートが分離器 9 に送られることになる。

また、ガス流量制御弁 4 を調整してガス流量を少なくすると、反応管路 7 の上流側で原料水に溶け込んだ原料ガスがハイドレート化して、下流側に流れたとしても供給される原料ガスの量が少ないので、下流側では原料水に溶け込む原料ガ

スがなく、既に生成されたガスハイドレートの結晶が成長することなく、分離器 9 まで送られることになる。その結果、生成されたガスハイドレートの粒径は小さくなる。

逆に、ガス流量制御弁 4 を調整してガス流量を多くすると、原料水に溶け込んだ原料ガスが反応管路 7 の上流側でハイドレート化し、下流側に行くにしたがつてさらに原料ガスが原料水に溶け込み、既に生成されたガスハイドレートの結晶が成長して分離器 9 に送られることになる。その結果、生成されたガスハイドレートの粒径は大きくなる。

以上の説明から明らかなように、生成されるガスハイドレートの粒径を小さくするには、流速制御弁 6 を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を速くする、又はガス流量制御弁 4 を調整してガス流量を少なくする、又はこの両方をすればよい。

逆に、生成されるガスハイドレートの粒径を大きくするには、流速制御弁 6 を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を遅くする、又はガス流量制御弁 4 を調整してガス流量を多くする、又はこの両方をすればよい。

各制御弁 4, 6 の調整は一定の時間毎に手動で行ってもよいし、あるいは予め設定した時間毎に各制御弁 4, 6 を制御するような制御手段を設けて自動制御してもよい。

以上のように各制御弁 4, 6 を調整することにより、分離器 9 には粒径の異なるガスハイドレートが送られ、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水に分離される。分離された原料水はポンプ 19 によって再びラインミキサー 5 に供給され、未反応の原料ガスはガス昇圧機 2 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 に供給される。

一方、生成されたガスハイドレートは分離器 9 から取り出され、後処理工程（図 15 における S 5 以降の工程）に送られる。このとき、粒径の異なるガスハイドレートが混合されることになるので、脱水、成型したときの体積充填効率が高まり嵩密度が高くなるので輸送コストを低減できる。

なお、分離器 9 においては、分離器 9 内の水位がレベル計 21 で検知され、分

分離器 9 内の水位が一定レベル以上になるように制御されている。これは、ガスが原料水戻しラインに流入しないように、原料水に封水効果をもたせるためである。そして、封水に不要な原料水は原料水ポンプ 19 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 に供給される。

以上説明したように、本実施の形態によれば、ガス流量制御弁 4、流速制御弁 6 を設け、これらの各制御弁 4、6 を所定の時間毎に調整するようにしたので、粒径の異なるガスハイドレートが連続的に生成される。

また、本実施の形態では、原料水と原料ガスの反応を管路で移動させながら行うようにしたので、このガスハイドレート生成工程では、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水）が一旦分離器 9 まで送られることになり、ガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できるという効果もある。

さらに、原料ガスの原料水への溶解を、筒体からなるラインミキサー 5 で連続的に行うようにしたので、省スペースでかつ効率的に行うことができる。

また、原料ガスの原料水への溶解を反応槽とは別のラインミキサー 5 によって行うようにした結果、従来例に示されるような大径の反応槽に代えてパイプ状の反応管路 7 を用いることができ、管路の周面を冷却するという単純かつコンパクトな冷却手段が可能となる。

しかも、ラインミキサー 5 による原料ガスの溶解、反応管路 7 におけるガスハイドレートの生成のいずれも連続的に行うようにしているので、ガスハイドレートの製造効率を飛躍的に高めることができる。

実施の形態 3-2.

図 13 は実施の形態 3-2 の主要な構成機器を示した系統図であり、図 12 と同一部分には同一の符号を付してある。

本実施の形態においては、2 本の反応管路 7 a、7 b を設け、それぞれの入り口側に流速制御弁 6 a、6 b をそれぞれ設けたものである。

上記構成の本実施の形態においては、流速制御弁 6 a、6 b を調整することに

より、各反応管路 7 a、7 b を流れる流体の流速を変えることができる。これによって、粒径の異なるガスハイドレートが同時に生成でき、これら粒径の異なるガスハイドレートが分離器 9 に送られることになる。

なお、上記の例では、各反応管路 7 a、7 b を流れる流体の流速を変える手段として、流速制御弁 6 a、6 b を用いた例を示したが、本発明はこれに限られるものではなく、例えば 2 本の反応管路 7 a、7 b の管径を異ならせるようにしてもよい。

実施の形態 3 - 3.

図 1 4 は本発明の実施の形態 3 - 3 の主要な構成機器を示した系統図であり、図 1 2、図 1 3 と同一部分には同一の符号を付してある。

本実施の形態においては、2 個のラインミキサー 5 a、5 b、2 本の反応管路 7 a、7 b、2 個の分離器 9 a、9 b を設け、ラインミキサー 5 a、5 b の入り口側にガス流量調整弁 4 a、4 b 及び流速調整弁 6 a、6 b をそれぞれ設けたものである。

上記構成の本実施の形態においては、ガス流量調整弁 4 a、4 b 及び流速調整弁 6 a、6 b を調整することにより、各反応管路 7 a、7 b を流れる流体の流速、ガス流量を変えることができる。これによって、粒径の異なるガスハイドレートが同時に生成でき、これら粒径の異なるガスハイドレートが分離器 9 a、9 b に送られることになる。

各分離器 9 a、9 b に送られたガスハイドレートは図 1 5 の成型工程 (S 7) までの段階で混合される。

本実施の形態においては、ガス流量調整弁 4 a、4 b 及び流速調整弁 6 a、6 b を設け、ガス流量及び流体 (原料水) の流速の両方を変化できるようにしたので、きめの細かい粒径制御が可能である。

なお、上記実施の形態 3 - 1 ~ 3 - 3 の説明においては各工程における温度、圧力について特に明示しないが、一例としては図 1 5 で示したものを挙げることができる。ただ、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。

また、上記の実施の形態においては、原料ガスとしてメタンガスを主成分とす

る天然ガスについて説明したが、その他の例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

さらに、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開2000-447号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあって気液を連続的に混合できるものを広く含む。

また、上記の実施の形態においては反応管路7の例として、単数または2本の屈曲管を示したが、3本以上の屈曲管を用いてもよい。そうすれば、さらに粒径が異なるガスハイドレートと同時に生成できる。また、屈曲管に代えて直管を用いてもよい。

また、上記の実施の形態においては、原料水の種類を明示しなかったが、例えば、淡水、海水、不凍液等が考えられる。また、原料水に代えて、液体ホスト物質やホスト物質溶液のような原料液を用いることも考えられる。その場合に生成される物質の名称はガスハイドレートではなく、ガスクラスレートであることは言うまでもない。

実施の形態 4

実施の形態 4 に係るガスクラスレートを製造する方法は、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成するガスクラスレート生成工程と、生成されたガスクラスレートを前記反応管路に連結された分離器にて分離する分離工程と、該分離器の圧力を検出する圧力検出工程と、該圧力検出工程で検出された圧力に基づいて、前記混合・溶解工程における供給ガス流量、前記ガスクラスレート生成工程における原料液流速のいずれか一方又は両方を調整することによって前記分離器の圧力を調整する圧力調整工程と、を備えたものである。

また、実施の形態 4 に係るガスクラスレート製造装置は、供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、供給する原料液の流速を調整する原料液流速調整手段と、原料液と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、原料ガスが混合・溶解された原料液を流しながら冷却する反応管路と、該反応管路に連結されて生成されたガスクラスレートを分離する分離器と、該分離器の圧力を検出する圧力検出手段と、該圧力検出手段で検出された圧力に基づいて前記ガス流量調整手段のガス流量、前記原料液流速調整手段の原料液流速のいずれか一方又は両方を調整する制御手段とを備えたものである。

また、ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるものであることを特徴とするものである。

以下においては、ガスクラスレートの一態様であるガスハイドレートを例に挙げて説明する。

図 17 は実施の形態 4 のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。

本実施の形態は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程 (S 3) 及び分離脱水工程 (S 4) を工夫することで、効率的なハイドレートの製造と設備の簡略化を実現したものである。以下、この点について

詳細に説明する。

図16は実施の形態4の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図16に基づいて本実施の形態の構成機器について説明する。

本実施の形態4のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇圧するガス昇圧機1、原料水（本明細書において「原料水」というときは、原料水のみものを意味する場合と原料水に原料ガスが溶け込んだ状態のものを意味する場合の両方がある。）を供給する原料水ポンプ3、19、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサー5、ラインミキサー5でミキシングされたものを冷却しながら流してガスハイドレートを生成する反応管路7、反応管路7で生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離する分離器9とを備えている。

各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結されている。ラインミキサー5に原料ガスを供給する配管ラインにはガス流量を調整するガス流量制御弁12aが設けられている。また、原料ポンプ3、19からラインミキサー5に通ずる配管ラインには原料水の流速を調整する流速制御弁12bが設けられている。さらに、分離器9には分離器9内の圧力を検出する圧力検出器10が設置され、この圧力検出器10の信号に基づいて制御手段14によってガス流量制御弁12a、流速制御弁12bが制御される。

上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。

本実施の形態のラインミキサー5は、図2に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった2段状の筒状体11からなり、この筒状体11の大径部11a中にガイドベーンと呼ばれる翼体13を有し、その先の小径部11b内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体15を有している。

このようなラインミキサー5においては、原料水ポンプ3によってラインミキサー5に供給された原料水が翼体13によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体15によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくな

り原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

反応管路7は屈曲した管からなり、この管の周面をチラー17で冷却するようになっている。このように、反応管路7を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来一般的に行われていたように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

なお、このような反応管路7を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー5によって行い、反応管路7では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、特許文献1に示される従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状のハイドレート生成容器内で行っていたため、混合・溶解には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を容器の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

分離器9は、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離するものであるが、分離器9の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

次に、以上のように構成された本実施の形態の装置によるガスハイドレート製造方法を説明する。

原料ガスの圧力をガス昇圧機1によって所定圧力に昇圧し、ガス流量制御弁12aを介してラインミキサー5に供給される。また、原料水も原料水ポンプ3によって所定の圧力に昇圧され、流速制御弁12bを介してラインミキサー5に供給される。なお、運転開始時においては、ガス流量制御弁12a、流速制御弁12bはそれぞれ最大値に設定されている。ラインミキサー5に供給された原料ガスと原料水は、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

原料水に原料ガスが溶け込んだもの（未溶解の微細気泡も含んだ状態のもの）は反応管路 7 に送られ、チラー 17 によって冷却されて分離器 9 に送られる。運転開始時には、反応管路 7 の圧力がハイドレート生成圧力になっていないので、ハイドレートは生成されることがなく、未溶解の原料ガスが分離器 9 に供給される結果、分離器 9 の圧力が上昇する。以上のようにして運転開始時から一定の時間が経過すると、分離器 9 内の圧力が上昇し、分離器 9 に連通する反応管路 7 の圧力が上昇してハイドレート生成圧力になると、反応管路 7 においてガスハイドレートの生成が開始される。そして、ここで生成されたガスハイドレートは未反応ガス、原料水と共に管路を流れてゆき分離器 9 に送られる。

未反応ガスが分離器 9 に送られると、分離器 9 内の圧力が上昇するが、これが予め設定した値を超えると、制御手段 14 によって、ガス流量制御弁 12 a、原料水流速制御弁 12 b のいずれか一方又は両方が制御され、これによって分離器 9 の圧力及び反応管路 7 の圧力が調整される。

このように、分離器 9 の圧力は各制御弁 12 a、12 b を調整することによって行われるが、ここで各制御弁を調整したときに分離器 9 の圧力が変化するメカニズムについて説明する。

その前提として、反応管路 7 におけるハイドレート生成のメカニズムを説明する。

ラインミキサー 5 によって、原料ガスと原料水が混合され、原料ガスは微細気泡となり、原料水に溶解して原料水全体が平衡濃度に到達する。

原料水が平衡濃度に到達すると、反応管路 7 の圧力 P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路 7 の各部の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低い条件になっていればガスハイドレートの生成が開始される。ガスハイドレートの生成には発熱を伴うことになるが、発熱量に相当する熱量をチラー 17 の冷却で奪うことで、反応管路 7 の温度はハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度に保たれる。なお、冷却しすぎると原料水が凝固して反応管路 7 内の流れが阻害されるので、チラー 17 での冷却能力は、原料水が凝固点以下にならないように設定されている。

ガスハイドレートが生成されると溶解ガス濃度が下がり、平衡濃度になるまで原料ガスがさらに溶け込み、平衡濃度以上になるとさらにガスハイドレートが生成される。このようにして生成されたガスハイドレートは反応管路7内を流れてゆき、原料水、未反応ガス（全量ハイドレート化した場合には未反応ガスはない）と共に、分離器9に送られる。

上記のようなガスハイドレート生成メカニズムにおいて、ガス流量制御弁12aを調整してガス流量を少なくすると、供給ガス量に対する反応管路7内でハイドレート化する割合を増加させることができ、分離器9に送られる未反応ガス量が減少する。そして、供給ガス量のある量以下にすると、原料ガスは反応管路7内で全量がハイドレート化し、分離器9に未反応ガスが供給されなくなる。このように、ガス流量制御弁12aを調整してガス流量を少なくすることで、分離器9に供給される未反応ガス量を調整できる。

他方、分離器9内もハイドレートが生成される環境にあるので、分離器9内の未反応ガスが溶解・ハイドレート化し、分離器9内の圧力は低下する傾向にある。

したがって、分離器9に供給される未反応ガス量が少なくなり、あるいは無くなると分離器9内でのハイドレート化による未反応ガスの減少の方が多くなり、その結果、分離器9の圧力を低下させることができる。

逆に、ガス流量制御弁12aを調整してガス流量を多くすると、供給ガス量に対する反応管路7内でハイドレート化するガス割合を減少させることができ、供給ガス量のある量以上にすると、原料ガスは反応管路7内で全量ハイドレート化することなく、分離器9に未反応ガスが供給される。このように、ガス流量制御弁12aを調整してガス流量を多くすることで、分離器9に供給される未反応ガス量を多くでき、その結果、分離器9の圧力を上昇させることができる。

また、流速制御弁12bを調整して反応管路7を流れる流体の流速を速くした場合には、原料水の反応管路7内における滞留時間が短くなるので、原料ガスの溶解、ハイドレート化の量が少なくなり、分離器9に送られる未反応ガス量が増えることになる。その結果、分離器9の圧力を上昇させることができる。

逆に、流速制御弁 1 2 b を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を遅くした場合には、原料水の反応管路 7 内における滞留時間が長くなるので、原料ガスの溶解、ハイドレート化の量が多くなり、分離器 9 に送られる未反応ガス量が少なくなる。その結果、分離器 9 の圧力上昇を停止し、又は圧力を低下させることができる。

以上の説明から明らかなように、分離器 9 の圧力を上昇させるには、ガス流量制御弁 1 2 a を調整してガス流量を多くする、または、流速制御弁 1 2 b を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を速くすればよい。

逆に、分離器 9 の圧力を低下させるには、ガス流量制御弁 1 2 a を調整してガス流量を少なくする、または、流速制御弁 1 2 b を調整して反応管路 7 を流れる流体の流速を遅くすればよい。

以上のように、各制御弁 1 2 a, 1 2 b を調整することにより、分離器 9 の圧力が調整され、分離器 9 内は生成されたガスハイドレートが安定する圧力に保持され、その結果、反応管路 7 の圧力もハイドレート化に最適な圧力に保持される。

なお、分離器 9 では、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水が分離され、分離された原料水はポンプ 1 9 によって再びラインミキサー 5 に供給される。

一方、生成されたガスハイドレートは分離器 9 から取り出され、後処理工程（図 1 7 における S 5 以降の工程）に送られる。

また、分離器 9 においては、分離器 9 内の水位がレベル計 2 1 で検知され、分離器 9 内の水位が一定レベル以上になるように制御されている。これは、ガスが原料水戻しラインに流入しないように、原料水に封水効果をもたせるためである。そして、封水に不要な原料水は原料水ポンプ 1 9 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 に供給される。

以上説明したように、本実施の形態によれば、ガス流量制御弁 1 2 a、流速制御弁 1 2 b を設け、これらの各制御弁 1 2 a, 1 2 b を分離器 9 に設けた圧力検出器 1 0 の検出値に基づいて制御するようにしたので、分離器 9 内の圧力制御を簡単な装置で実現でき、装置の簡略化ができる。

また、本実施の形態では、原料水と原料ガスの反応を管路で移動させながら行うようにしたので、このガスハイドレート生成工程では、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水）が一旦分離器 9 まで送られることになり、ガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できるという効果もある。

さらに、原料ガスの原料水への溶解を、筒体からなるラインミキサー 5 で連続的に行うようにしたので、省スペースでかつ効率的に行うことができる。

また、原料ガスの原料水への溶解をハイドレート生成容器とは別のラインミキサー 5 によって行うようにした結果、大径のハイドレート生成容器に代えてパイプ状の反応管路 7 を用いることができ、管路の周面を冷却するという単純かつコンパクトな冷却手段が可能となる。

しかも、ラインミキサー 5 による原料ガスの溶解、反応管路 7 におけるガスハイドレートの生成のいずれも連続的に行うようにしているので、ガスハイドレートの製造効率を飛躍的に高めることができる。

なお、上記実施の形態の説明においては各工程における温度、圧力について特に明示しないが、一例としては図 17 で示したものを挙げることができる。ただ、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。

また、上記の実施の形態においては、原料ガスとしてメタンガスを主成分とする天然ガスについて説明したが、その他の例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

さらに、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開 2000-447 号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあって気液を連続的に混合できるものを広く含む。

また、上記の実施の形態においては反応管路 7 の例として、単数または複数の

屈曲管を示したが、分岐した複数本の直管で構成してもよい。

また、上記の実施の形態においては、原料水の種類を明示しなかったが、例えば、淡水、海水、不凍液等が考えられる。また、原料水に代えて、液体ホスト物質やホスト物質溶液のような原料液を用いることも考えられる。その場合に生成される物質の名称はガスハイドレートではなく、ガスクラスレートであることは言うまでもない。

実施の形態 5

実施の形態 5 に係るガスクラスレート製造方法は、原料液と原料ガスをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる第 1 混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成するガスクラスレート生成工程と、生成されたガスクラスレートを前記反応管路に連結された分離器にて分離する分離工程とを備え、前記第 1 混合・溶解工程の後、前記ガスクラスレート生成工程の前、または前記ガスクラスレート生成工程の途中において原料ガスを原料液に溶解させる第 2 混合・溶解工程を単数又は複数設けたものである。

また、実施の形態 5 に係るガスクラスレート製造装置は、原料液と原料ガスをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、原料ガスが混合・溶解された原料液を流しながら冷却する反応管路と、該反応管路に連結されて生成されたガスクラスレートを分離する分離器とを備え、前記ラインミキサーを、前記反応管路の上流側に少なくとも 1 台設けると共に、前記反応管路の途中に単数又は複数のラインミキサーを設けたものである。

また、ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるものであることを特徴とするものである。

また、ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を設けたものである。

また、ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を設けたものである。

以下においては、ガスクラスレートの一態様であるガスハイドレートを例に挙げて説明する。

図 21 は実施の形態 5 のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。

本実施の形態 5 は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程 (S3) を工夫することで、効率的なハイドレート生成と設備の簡略化を実現したものである。以下、この点について詳細に説明する。

図 18 は実施の形態 5 の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図 18 に

基づいて本実施の形態の構成機器について説明する。なお、以下の説明では、実施の形態5が対象としているガスハイドレート为例に挙げて説明する。

本実施の形態のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇圧するガス昇圧機1、原料水（本明細書において「原料水」というときは、原料水のみのもを意味する場合と原料水に原料ガスが溶け込んだ状態のもを意味する場合の両方がある。）を供給する原料水ポンプ3、19、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させる第1ラインミキサー5a、ラインミキサー5aでミキシングされたものを冷却しながら流してガスハイドレートを生成する反応管路7、反応管路7の途中に設けられて反応管路7を流れる原料水に原料ガスを混合・溶解させる第2ラインミキサー5b、前記反応管路7の途中の前記第2ラインミキサー5bの下流側に設けられ反応管路7を流れる原料水に原料ガスを混合・溶解させる第3ラインミキサー5cと、反応管路7で生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離する分離器9とを備えている。

各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結されている。ラインミキサー5a、5b、5cに原料ガスを供給する配管ラインにはガス流量を調整するガス流量制御弁12a、12b、12cがそれぞれ設けられている。

また、原料ポンプ3、19からラインミキサー5aに通ずる配管ラインには原料水の流速を調整する流速制御弁14が設けられている。

さらに、ガス昇圧機1で昇圧された原料ガスを分離器9に供給するラインには供給ガス量を調整するガス流量調整弁12dが設けられ、また、分離器9内の余剰な原料ガスをガスハイドレート生成ラインに戻すラインにはガス流量調整弁12eとガス昇圧機2が設けられている。そして、分離器9に設けられた分離器9内の圧力を検出する圧力検出器10の信号に基づいてガス流量制御弁12d、12eが制御され、分離器9内の圧力が調整される。

上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。

本実施の形態のラインミキサー5a、5b、5cは、図2に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった2段状の筒状体11からなり、この筒状体11の大径部11a中にガイドペーンと呼ばれる翼体13を有し、その先の小径部11b

内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体 15 を有している。

このようなラインミキサー 5 においては、原料水ポンプ 3 によってラインミキサー 5 に供給された原料水が翼体 13 によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体 15 によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

反応管路 7 は屈曲した管からなり、この管の周面をチラー 17 で冷却するようになっている。このように、反応管路 7 を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来一般的に行われていたように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

なお、このような反応管路 7 を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解をラインミキサー 5 a、5 b、5 c によって行い、反応管路 7 では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、特許文献 1 に示される従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状のハイドレート生成容器内で行っていたため、混合・溶解には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を容器の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

分離器 9 は、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離するものであるが、分離器 9 の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

次に、以上のように構成された本実施の形態の装置によるガスハイドレート製造方法を説明する。

ガス昇圧機 1 によって所定圧力に昇圧された原料ガスがガス流量制御弁 12 a を介してラインミキサー 5 a に供給される。また、原料水ポンプ 3 によって所定

の圧力に昇圧された原料水が流速制御弁 14 を介してラインミキサー 5 a に供給される。

ラインミキサー 5 a に供給された原料ガスと原料水は、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

原料水に原料ガスが溶け込んだもの（未溶解の微細気泡も含んだ状態のもの）はチラー 17 によって冷却されている反応管路 7 に送られる。反応管路 7 の途中では、ラインミキサー 5 b、5 c によって原料ガスがさらに混合・溶解されて分離器 9 に送られる。

運転開始時においては、12 d、12 e で分離器圧力がハイドレート生成条件に保持されており、分離器に連通する反応管の圧力もそれ以上であるため、反応管路においてガスハイドレートの生成が開始される。

ここで、反応管路 7 におけるハイドレート生成のメカニズムを説明する。

ラインミキサー 5 a によって、原料ガスと原料水が混合され、原料ガスは微細気泡となり、原料水に溶解して原料水全体が平衡濃度に到達する。

原料水が平衡濃度に到達すると、反応管路 7 の圧力 P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路 7 の各部の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低い条件になっていればガスハイドレートの生成が開始される。ガスハイドレートの生成には発熱を伴うことになるが、発熱量に相当する熱量をチラー 17 の冷却で奪うことで、反応管路 7 の温度はハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度に保たれる。もっとも、冷却しすぎると原料水が凝固して反応管路 7 内の流れが阻害されるので、チラー 17 での冷却能力は、原料水が凝固点以下にならないように設定されている。

ガスハイドレートが生成されると溶解ガス濃度が下がり、平衡濃度になるまで原料ガスがさらに溶け込み、平衡濃度以上になるとさらにガスハイドレートが生成される。効率よく多量のガスハイドレートを生成するためには、原料水が反応管路 7 を流れる間にハイドレート化する量を多くすることが必要である。そのため、原料水に溶解する原料ガス量を理論水和数に極力近づける必要があり、

そのためには、原料水が平衡濃度以下になったときに原料ガスが原料水に効率的に溶解できる環境を作ることが必要である。

そこで、本実施形態においては、反応管路 7 の途中において第 2、第 3 ラインミキサー 5 b、5 c を設け、反応管路 7 の途中において原料ガスを微細気泡にして供給することで、原料ガスの効率的な溶解を実現している。つまり、第 1 ラインミキサー 5 a で微細気泡となった原料ガスが反応管路 7 の途中で全て溶解あるいはハイドレート化してしまう、もしくは気泡として存在していたとしても、管路を流れるにしたがって気泡同士が合体して大きな気泡となり、原料水との接触面積が小さくなり、溶解効率が悪くなることが考えられる。そこで、反応管路 7 の途中において、再び原料ガスを微細気泡として供給することで、原料ガスの溶解効率を高めているのである。

以上のようにして生成されたガスハイドレートは反応管路 7 内を流れてゆき、原料水、未反応ガス（全量ハイドレート化した場合には未反応ガスはない）と共に、分離器 9 に送られる。

未反応ガスが分離器 9 に送られると、分離器 9 内の圧力が上昇するが、これが予め設定した値を超えたことが圧力検出手段 10 によって検出されると、ガス流量制御弁 12 e が図示しない制御手段によって制御され余剰ガスがハイドレート生成ラインに戻され、これによって分離器 9 の圧力及び反応管路 7 の圧力が調整される。

なお、分離器 9 では、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水が分離され、分離された原料水はポンプ 19 によって再びラインミキサー 5 a に供給される。

一方、生成されたガスハイドレートは分離器 9 から取り出され、後処理工程（図 21 における S5 以降の工程）に送られる。

また、分離器 9 においては、分離器 9 内の水位がレベル計 21 で検知され、分離器 9 内の水位が一定レベル以上になるように制御されている。これは、ガスが原料水戻しラインに流入しないように、原料水に封水効果をもたせるためである。そして、封水に不要な原料水は原料水ポンプ 19 によって所定の圧力に昇圧されてラインミキサー 5 a に供給される。

以上説明したように、本実施の形態によれば、ラインミキサーを複数設けたことにより、原料ガスの原料水への溶解が促進され、効率的なハイドレートの生成が実現される。

また、本実施の形態では、原料水と原料ガスの反応を管路で移動させながら行うようにしたので、このガスハイドレート生成工程では、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水）が一旦分離器9まで送られることになり、ガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できるという効果もある。

さらに、原料ガスの原料水への溶解を、筒体からなるラインミキサー5 a、5 b、5 cで連続的に行うようにしたので、省スペースでかつ効率的に行うことができる。

また、原料ガスの原料水への溶解をハイドレート生成容器とは別のラインミキサー5 a、5 b、5 cによって行うようにした結果、大径のハイドレート生成容器に代えてパイプ状の反応管路7を用いることができ、管路の周面を冷却するという単純かつコンパクトな冷却手段が可能となる。

しかも、ラインミキサー5 a、5 b、5 cによる原料ガスの溶解、反応管路7におけるガスハイドレートの生成のいずれも連続的に行うようにしているので、ガスハイドレートの製造効率を飛躍的に高めることができる。

なお、上記実施の形態においては、ラインミキサー5 aの下流側に2台のラインミキサー5 b、5 cを設置した例を示したが、ラインミキサー5 aの下流側に設置するラインミキサーの数は1台若しくは3台以上でもよい。また、反応管路7の上流側に複数のラインミキサーを設置してもよい。これは、ラインミキサーによっては原料水量に対して混合できるガス量に制約がある場合に有効である。

また、上記実施の形態においては、ラインミキサー5 aと反応管路7との間に圧力を調整する手段を何ら設けていなかった。

しかし、図19に示すように、ラインミキサー5 aと反応管路7との間に、圧力検出器23及び調整バルブ25からなる圧力調整手段27を設けるようにしてもよい。

圧力調整手段 27 を設けることによってラインミキサー 5 a 側の圧力を高くすることができ、ラインミキサー 5 a による原料ガスの原料水への溶解をより促進できる。

また、原料ガスの原料水への溶解をより促進させるために、図 20 に示すようにラインミキサー 5 a の下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整手段としての滞留部 29 を設けてもよい。滞留部 29 を設けることにより、ラインミキサー 5 a で微細気泡となった原料ガスが原料水に溶解するための時間を稼ぐことができ、これによって溶解促進を図ることができる。

なお、滞留部 29 の具体例としては、一定の容積を有するタンクが考えられる。

また、上記実施の形態の説明においては各工程における温度、圧力について特に明示しないが、一例としては図 21 で示したものを挙げることができる。ただ、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。

さらに、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開 2000-447 号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあつて気液を連続的に混合できるものを広く含む。

また、上記の実施の形態においては反応管路が単数の場合を示したが、反応管路を複数設け、それぞれの反応管路にそれぞれ同数のラインミキサーを設置してもよい。また、複数の反応管路のそれぞれに設置するラインミキサーの数を異なるようにしてもよい。さらに、反応管路を途中で分岐して、分岐前の反応管路に複数のラインミキサーを設置して分岐後の各反応管路にはラインミキサーを設置しないようにしたり、あるいは各分岐反応管路にラインミキサーを同数又は異なる数設置するようにしてもよい。

また、上記実施形態においては、原料ガスとしてメタンガスを主成分とする天

然ガスを念頭において説明したが、その他の例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

さらに、上記の実施の形態においては、原料水の種類を明示しなかったが、例えば、淡水、海水、不凍液等が考えられる。また、原料水に代えて、液体ホスト物質やホスト物質溶液のような原料液を用いることも考えられる。その場合に生成される物質の名称はガスハイドレートではなく、ガスクラスレートであることは言うまでもない。

実施の形態6

実施の形態6に係るガス輸送方法は、原料水と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料水に溶解させる混合・溶解工程と、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程と、生成されたガスハイドレートを前記反応管路に連結された輸送用タンクに順次貯留する工程と、輸送用タンクを取り外して目的地に搬送する工程とを備えたものである。

また、生成されたガスハイドレートを濃縮する濃縮工程又は生成されたガスハイドレートと原料水を分離する分離工程を備えたものである。

実施の形態6に係るガス輸送装置は、原料水と原料ガスを反応させてハイドレート化して原料ガスを輸送するものであって、原料水と原料ガスをライン途中において混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサーと、混合・溶解されたものを冷却する反応管路と、該反応管路に対して着脱可能に連結されて前記反応管路で生成されたガスハイドレートを貯留すると共に、ガスハイドレート充填後に取り外されて輸送に供される輸送用タンクとを備えたものである。

また、生成されたガスハイドレートを濃縮する濃縮装置又は生成されたガスハイドレートと原料水を分離する分離装置を備えたものである。

本実施の形態のガス輸送方法は、原料ガスとなる天然ガスをハイドレート化し、これを輸送用タンクに連続的に供給貯留して効率的な輸送をするというものである。

図22はこのような方法を実現するための装置の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図22に基づいて本実施の形態の構成機器について説明する。

本実施の形態の装置は、天然ガス等の原料ガスの圧力を昇圧するガス昇圧機1、原料タンク2に貯留された原料水を後述のラインミキサー5に供給する原料水ポンプ3、原料水と原料ガスを混合して原料ガスを原料水に溶解させるラインミキサー5、ラインミキサー5でミキシングされたものを冷却しながら流してガスハイドレートを生成する反応管路7、反応管路7を冷却するチラー17、反応管路7に対して着脱可能に設置されて反応管路7で生成されたガスハイドレートを

貯留する輸送用タンク 9 とを備えている。

各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結されており、ラインミキサー 5 に原料ガスを供給する配管ラインには圧力検出器 6 及び該圧力検出器 6 の検出値に基づいて作動するバルブ 4 が設けられている。

また、輸送用タンク 9 とラインミキサー 5 の上流側とは輸送用タンク 9 のガスをラインミキサー 5 側に戻す配管ラインが設けられ、この配管ラインには輸送用タンク 9 に設置された圧力検出器 8 の信号に基づいて制御されるバルブ 10 が設けられている。さらに、このラインにはガス昇圧機 12 が設置されている。

また、輸送用タンク 9 と原料水タンク 2 間には原料水を原料タンク 2 に戻す配管ラインが設けられ、該配管ラインには原料水ポンプ 19 が設置されている。

上記の各構成機器のうち主要なものの構成をさらに詳細に説明する。

本実施の形態のラインミキサー 5 は、図 2 に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった 2 段状の筒状体 11 からなり、この筒状体 11 の大径部 11a 中にガイドベーンと呼ばれる翼体 13 を有し、その先の小径部 11b 内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体 15 を有している。

このようなラインミキサー 5 においては、原料水ポンプ 3 によってラインミキサー 5 に供給された原料水が翼体 13 によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体 15 によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

反応管路 7 は屈曲した管からなり、この管の周面をチラー 17 で冷却するようになっている。このように、反応管路 7 を用いたことで、周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来一般的に行われていたように冷却コイル等によってガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。

なお、このような反応管路 7 を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー 5 によって行い、反応管路 7 では冷却を中心に

装置構成を考えることができるからである。すなわち、特許文献1に示される従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状の耐圧容器内で行っていたため、混合・溶解には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を反応槽の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

輸送用タンク9は反応管路7に対して着脱可能に設置され、ハイドレートが所定量溜まれば取り外してトラック20（図22参照）等の輸送手段による輸送に供することができる。なお、輸送用タンク9の入り口に流体の密度差を利用した濃縮器を取り付け、これを通過させることによりガスハイドレートを濃縮して、濃縮されたガスハイドレートを輸送用タンク9に導くようにしてもよい。また、例えば、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤー等のガスハイドレートと原料水を分離する機器を設け、これらの機器によって原料水と分離されたガスハイドレートを輸送用タンク9に導くようにしてもよい。

輸送用タンク9はガスハイドレートを圧力によって定まる平衡温度以下の状態で輸送する。例えば、メタンハイドレートの場合の平衡温度は次の通りである。大気圧では -80°C 以下、25気圧では 0°C 以下、80気圧では 10°C 以下である。

したがって、輸送用タンク9は上記圧力に耐えられ、かつ、上記圧力で定まる平衡温度以下となるように、耐圧断熱構造である必要がある。もっとも、長距離輸送用として、輸送用タンクに冷凍機を設けるようにしてもよい。

なお、メタンハイドレートの大気圧での平衡温度は -80°C であるが、これより高温である -20°C ～ -10°C で保存できることが知られている。これはメタンハイドレート表面から解離によりガスが抜け、表面に氷殻が形成され、この氷殻が保護容器となって内部のハイドレートの解離を妨げるからである（「自己保存性」と呼ばれる）。従って、前記平衡温度以上での輸送が可能となる場合もある。

る。

次に、以上のように構成された本実施の形態の装置によるガス輸送方法を説明する。

原料ガスの圧力をガス昇圧機 1 によって所定の圧力に昇圧する。また、原料水も原料水ポンプ 3 によって所定の圧力に昇圧する。昇圧された原料ガスはガス流量制御弁 4 によって制御されて一定量がラインミキサー 5 に供給され、同じくラインミキサー 5 に供給された原料水と共に、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、原料ガスの溶解が促進される。

原料水に原料ガスが溶け込んだもの（未溶解の微細気泡も含んだ状態のもの）は反応管路 7 に送られ、チラー 17 によって冷却されてガスハイドレートが生成される。

ここで、反応管路 7 におけるハイドレート生成のメカニズムを説明する。ラインミキサー 5 によって、原料ガスと原料水が混合され、原料ガスは微細気泡となり、原料水に溶解して原料水全体が平衡濃度に到達する。

原料水が平衡濃度に到達すると、反応管路 7 の圧力 P がハイドレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路 7 の各部の温度 T がハイドレート生成最高温度 T_0 より低くなるように設定されているので、ガスハイドレートの生成が開始される。ガスハイドレートの生成には発熱を伴うことになるが、発熱量に相当する熱量をチラー 17 の冷却で奪うことで、反応管路 7 の温度はハイドレート生成最高温度 T_0 より低い温度に保たれる。なお、冷却しすぎると原料水が凝固して反応管路 7 内の流れが阻害されるので、チラー 17 での冷却能力は、原料水が凝固点以下にならないように設定されている。

ガスハイドレートが生成されると溶解ガス濃度が下がり、平衡濃度になるまで原料ガスがさらに溶け込み、平衡濃度以上になるとさらにガスハイドレートが生成される。

このようにして生成されたガスハイドレートは未反応ガス、原料水と共に管路を流れてゆき輸送用タンク 9 に送られる。スラリー状態で、輸送用タンク 9 に搬

入後、タンクの底部より未反応水を原料水ポンプ19により抜き取る。もっとも、原料水ポンプ19に依らず、低部から自然流下により抜き取ってもよい。

上記のようにしてガスハイドレートおよび未反応水が充填された輸送用タンクを、トレーラー等により目的地に向けて輸送する。目的地に到着後、大気圧まで減圧し、ガスハイドレートに含まれる原料ガスを放出する。このとき、輸送用タンク9にヒータを内蔵しておき、ヒーターで加温するようにしてもよい。

なお、ガス放出管の経路中に、必要に応じて除湿器を設けておき、原料ガスに含まれる水分を除去するようにする。

以上説明したように、本実施の形態においては、原料水と原料ガスの反応を管路で移動させながら行うようにしたので、ガスハイドレート生成工程では、すべてのもの（生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水）が輸送用タンク9まで送られることになり、ガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できる。

また、原料ガスの原料水への溶解を、筒体からなるラインミキサー5で連続的に行うようにしたので、省スペースでかつ効率的に行うことができる。

さらに、原料ガスの原料水への溶解を反応槽とは別のラインミキサー5によって行うようにした結果、特許文献1に示されるような大径の反応槽に代えてパイプ状の反応管路7を用いることができ、管路の周面を冷却するという単純かつコンパクトな冷却手段が可能となる。

しかも、ラインミキサー5による原料ガスの溶解、反応管路7におけるガスハイドレートの生成のいずれも連続的に行うようにしているので、ガスハイドレートの製造効率を飛躍的に高めることができ、効率的な輸送が実現できる。

なお、上記実施の形態においては各工程における温度、圧力について特に明示していないが、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。

また、上記の実施の形態においては、原料ガスとしてメタンガスを主成分とする天然ガスを念頭において説明したが、その他の原料ガス例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

さらに、ラインミキサーの他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開 2000-447 号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサーとは、ライン上にあって気液を連続的に混合できるものを広く含む。

また、上記実施の形態においては反応管路 7 の例として、単数の屈曲管を示したが、複数の屈曲管を用いてもよいし、また、屈曲管に代えて直管を用いてもよい。

さらに、上記の実施の形態においては、原料水の種類を明示しなかったが、例えば、淡水、海水、不凍液等が考えられる。

請求の範囲

1. 原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、

原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレート
を生成させる生成工程、

を有するガスクラスレートの製造方法。

2. 前記混合・溶解工程が、原料ガスを微細気泡状にして連続的に溶解させることからなる請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

3. 前記混合・溶解工程が、反応槽を用いることなく、原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなり；

前記生成工程が、反応槽を用いることなく、混合・溶解されたものを反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させることからなる、

請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

4. 前記混合・溶解工程が、原料ガスを微細気泡状にして連続的に溶解させることからなる請求の範囲 3 に記載のガスクラスレートの製造方法。

5. 生成したガスクラスレートを、未反応原料ガスと原料液と共に、前記反応管路を通して分離器に送る工程を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

6. 生成したガスクラスレートを、未反応原料ガスと原料液と共に、前記反応管路を通して分離器に送る工程；と

分離器によって、ガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液のスラリーを分離脱水し、高濃度スラリーまたは固体を生成させる分離脱水工程；

を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

7. 原料液と原料ガスの混合がラインミキサーによって連続的に行われる請求の範囲 5 に記載のガスクラスレートの製造方法。

8. 原料液と原料ガスの混合がラインミキサーによって連続的に行われる請求の範囲 6 に記載のガスクラスレートの製造方法。

9. 前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとをラインミキサーによって混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなる請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

10. 原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、

原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程とを有し、

前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとを反応槽とは異なるラインミキサーによって混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなり、

前記生成工程が、原料ガスが溶解した原料液を反応槽とは異なるパイプ状の反応管路に流しながら管路の周面を冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程からなる、

ガスクラスレートの製造方法。

11. 原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、

原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程と、

生成したガスクラスレートを、未反応原料ガスと原料液と共に、前記反応管

路を通して分離器に送り、ガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液とに分離する工程とを有し、

前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとを反応槽とは異なるラインミキサーによって混合して原料ガスを原料液に溶解させることからなり、

前記生成工程が、原料ガスが溶解した原料液を反応槽とは異なるパイプ状の反応管路に流しながら管路の周面を冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程からなる、

ガスクラスレートの製造方法。

1 2. ラインミキサーと反応管路との間に、圧力調整手段を設けてラインミキサー側の圧力が高くなるように圧力調整する工程を有する請求の範囲 9 に記載のガスクラスレートの製造方法。

1 3. ラインミキサーと反応管路との間に、圧力調整手段を設けてラインミキサー側の圧力が高くなるように圧力調整する工程を有する請求の範囲 1 0 に記載のガスクラスレートの製造方法。

1 4. ラインミキサーと反応管路との間に、圧力調整手段を設けてラインミキサー側の圧力が高くなるように圧力調整する工程を有する請求の範囲 1 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

1 5. ラインミキサーの下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整工程を有する請求の範囲 9 に記載のガスクラスレートの製造方法。

1 6. ラインミキサーの下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速調整工程を有する請求の範囲 1 0 に記載のガスクラスレートの製造方法。

1 7. ラインミキサーの下流側にラインを流れる流体の流速を遅くするための流速

調整工程を有する請求の範囲 11 に記載のガスクラスレートの製造方法。

18. 分離器によって分離されたガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液のうち、原料液及び未反応原料ガスを再びラインミキサーに供給する工程を有する請求の範囲 9 に記載のガスクラスレートの製造方法。

19. 分離器によって分離されたガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液のうち、原料液及び未反応原料ガスを再びラインミキサーに供給する工程を有する請求の範囲 10 に記載のガスクラスレートの製造方法。

20. 分離器によって分離されたガスクラスレート、未反応原料ガスと原料液のうち、原料液及び未反応原料ガスを再びラインミキサーに供給する工程を有する請求の範囲 11 に記載のガスクラスレートの製造方法。

21. 分離器において、ガスが原料液戻しラインに流入しないように、原料液に封水効果をもたせるように、分離器内の水位を一定レベル以上に制御する工程を有する請求の範囲 19 に記載のガスクラスレート製造方法。

22. 分離器において、ガスが原料液戻しラインに流入しないように、原料液に封水効果をもたせるように、分離器内の水位を一定レベル以上に制御する工程を有する請求の範囲 20 に記載のガスクラスレート製造方法。

23. ガス昇圧機によって昇圧された原料ガスを直接分離器に供給する工程を有する請求の範囲 19 に記載のガスクラスレートの製造方法。

24. ガス昇圧機によって昇圧された原料ガスを直接分離器に供給する工程を有する請求の範囲 20 に記載のガスクラスレートの製造方法。

25. 原料液と原料ガスとをライン途中で混合して原料ガスを原料液に溶解させる混合・溶解工程と、

原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる生成工程とを有し、

前記混合・溶解工程と前記生成工程が、分離して行われるガスクラスレートの製造方法。

26. 前記混合・溶解工程は、ライン途中で原料ガスと原料液をラインミキサーにより混合して原料ガスを原料液に連続的に溶解させることからなり；

前記生成工程は、原料ガスが溶解した原料液を反応管路に流しながら冷却してガスクラスレートを生成させることからなる、

請求の範囲25に記載のガスクラスレートの製造方法。

27. 前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとをラインミキサーによって混合して原料ガスを微細気泡にして原料液に溶解させることからなる請求の範囲9に記載のガスクラスレートの製造方法。

28. 前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとをラインミキサーによって混合して原料ガスを微細気泡にして原料液に溶解させることからなる請求の範囲10に記載のガスクラスレートの製造方法。

29. 前記混合・溶解工程が、原料液と原料ガスとをラインミキサーによって混合して原料ガスを微細気泡にして原料液に溶解させることからなる請求の範囲11に記載のガスクラスレートの製造方法。

30. 前記混合・溶解工程が、原料液を攪拌してその中に原料ガスを巻き込むことで原料ガスを微細気泡に碎き原料ガスを原料液に溶解させることからなる請求の範囲9に記載のガスクラスレートの製造方法。

3 1. 前記混合・溶解工程が、原料液を攪拌してその中に原料ガスを巻き込むことで原料ガスを微細気泡に碎き原料ガスを原料液に溶解させることからなる請求の範囲 10 に記載のガスクラスレートの製造方法。

3 2. 前記混合・溶解工程が、原料液を攪拌してその中に原料ガスを巻き込むことで原料ガスを微細気泡に碎き原料ガスを原料液に溶解させることからなる請求の範囲 11 に記載のガスクラスレートの製造方法。

3 3. 前記生成工程が、前記混合・溶解工程で混合溶解された原料ガス全量をクラスレート化することからなる請求の範囲 1 に記載のガスクラスレート製造方法。

3 4. 前記生成工程において、前記反応管路の出口の圧力 P がクラスレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路内の温度 T がクラスレート生成最高温度 T_0 より低い温度となり、かつ、前記混合・溶解工程で混合溶解された原料ガスが全量クラスレート化するときの生成熱を全て奪えるように、原料液流量、原料液圧力、原料ガス流量、原料ガス圧力、冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径が設定されている請求の範囲 1 に記載のガスクラスレート製造方法。

3 5. さらに、前記生成工程における反応管路を流れる原料液の流速又は供給する原料ガス量のいずれか一方又は両方を変化させることによって生成されるガスクラスレートの粒径を変化させる工程を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

3 6. 前記反応管路が複数の反応管路からなり；

前記ガスクラスレートの製造方法は、生成工程における前記複数の反応管路のそれぞれを流れる原料液の流速又は各反応管路に供給される原料ガス量のいずれか一方又は両方を異ならせることで各反応管路で生成されるガスクラスレートの粒

径が異なるようにする工程を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

37. さらに、

生成されたガスクラスレートを前記反応管路に連結された分離器にて分離する分離工程と、

該分離器の圧力を検出する圧力検出工程と、

該圧力検出工程で検出された圧力に基づいて、前記混合・溶解工程における供給ガス流量、前記生成工程における原料液流速のいずれか一方又は両方を調整することによって前記分離器の圧力を調整する圧力調整工程と、

を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレートの製造方法。

38. さらに、

生成されたガスクラスレートを前記反応管路に連結された分離器にて分離する分離工程と、

前記混合・溶解工程の後、前記ガスクラスレート生成工程の前、または前記生成工程の途中において原料ガスを原料液に溶解させる更なる混合・溶解工程と、

を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレート製造方法。

39. さらに、

生成されたガスクラスレートを前記反応管路に連結された輸送用タンクに順次貯留する工程と、

輸送用タンクを取り外して目的地に搬送する工程と、

を有する請求の範囲 1 に記載のガスクラスレート製造方法。

40. さらに、生成されたガスクラスレートを濃縮する濃縮工程又は生成されたガスクラスレートと原料液を分離する分離工程を有する請求の範囲 39 に記載のガスクラスレート製造方法。

4 1. 原料液と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスを原料液に溶解させるラインミキサーと、

原料ガスが溶解した原料液を流しながら冷却してガスクラスレートを生成させる反応管路、

とを有するガスクラスレートの製造装置。

4 2. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーである請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

4 3. さらに、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有する請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

4 4. さらに、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有する請求の範囲 4 2 に記載のガスクラスレートの製造装置。

4 5. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

4 6. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲 4 2 に記載のガスクラスレートの製造装置。

4 7. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲 4 3 に記載のガスクラスレートの製造装置。

4 8. 原料ガスと原料液の混合・溶解と反応冷却を行う槽状の耐圧容器を有していない請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

49. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーである請求の範囲48に記載のガスクラスレートの製造装置。

50. さらに、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有する請求の範囲48に記載のガスクラスレートの製造装置。

51. さらに、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有する請求の範囲49に記載のガスクラスレートの製造装置。

52. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲48に記載のガスクラスレートの製造装置。

53. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲49に記載のガスクラスレートの製造装置。

54. さらに、反応管路で生成されたガスクラスレート、未反応ガス、原料液とを分離する分離器を有する請求の範囲41に記載のガスクラスレートの製造装置。

55. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーである請求の範囲54に記載のガスクラスレートの製造装置。

56. 前記分離器は、デカンター、サイクロン、遠心分離器、ベルトプレス、スクリュウ濃縮・脱水機、回転ドライヤーのグループから選択された一つである請求の範囲54に記載のガスクラスレートの製造装置。

57. さらに、供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、原料ガス圧力を調整するガス圧力調整手段と、供給する原料液の流量を調整する原料液流量調整手段と、原料液の圧力を調整する原料液圧力調整手段と、該反応管路を冷却する

冷却装置と、反応管路の圧力を調整する圧力調整手段とを備え、

前記ラインミキサーに供給された原料ガス全量をクラスレート化できるように、前記ガス流量調整手段、前記ガス圧力調整手段、前記原料液流量調整手段、前記原料液圧力調整手段、前記冷却装置の冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径が設定されている請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレート製造装置。

5 8. さらに、供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、原料ガス圧力を調整するガス圧力調整手段と、供給する原料液の流量を調整する原料液流量調整手段と、原料液の圧力を調整する原料液圧力調整手段と、該反応管路を冷却する冷却装置と、反応管路の圧力を調整する圧力調整手段とを備え、

前記反応管路の出口の圧力 P がクラスレート生成最低圧力 P_0 より高く、反応管路内の温度 T がクラスレート生成最高温度 T_0 より低い温度となり、かつ、前記ラインミキサーに供給された原料ガスが全量クラスレート化するときの生成熱を全て奪えるように、前記ガス流量調整手段、前記ガス圧力調整手段、前記原料液流量調整手段、前記原料液圧力調整手段、前記冷却装置の冷却能力、反応管路長さ及び反応管路径が設定されている請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレート製造装置。

5 9. さらに、反応管路の出口の圧力を検出する圧力検出器を有し、該圧力検出器の検出値が予め定めた一定値を越えたときに、ガス流量調整手段、原料液流量調整手段の少なくとも一つが調整される請求の範囲 5 7 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 0. さらに、反応管路の出口の圧力を検出する圧力検出器を有し、該圧力検出器の検出値が予め定めた一定値を越えたときに、ガス流量調整手段、原料液流量調整手段の少なくとも一つが調整される請求の範囲 5 8 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 1. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーで

ある請求の範囲 5 7 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 2. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーである請求の範囲 5 8 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 3. さらに、前記反応管路を流れる原料液の流速を変化させる流速制御手段を有する請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 4. さらに、反応管路が複数であり、前記複数の反応管路を流れる原料液の流速を制御する流速制御手段と、前記複数の反応管路に流れる原料液の流速が異なるように前記流速制御手段が設定されている請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 5. さらに、前記ラインミキサーに供給する原料ガスの流量を変化させるガス流量調整手段を有する請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 6. 前記ラインミキサーが複数のラインミキサーからなり、前記反応管路が複数の反応管路からなり；

前記複数のラインミキサーは、それぞれのラインミキサーに供給する原料ガスの流量を調整するガス流量調整手段を有し；

該複数の反応管路を流れる原料ガスの流量が異なるように前記ガス流量制御手段によりそれぞれのラインミキサーに供給される原料ガスの流量が調整される請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 7. さらに、

供給する原料ガス流量を調整するガス流量調整手段と、

該分離器の圧力を検出する圧力検出手段と、

該圧力検出手段で検出された圧力に基づいて前記ガス流量調整手段のガス流

量、前記原料液流速調整手段の原料液流速のいずれか一方又は両方を調整する制御手段と、

を有する請求の範囲 5 4 に記載のガスクラスレート製造装置。

6 8. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるラインミキサーである請求の範囲 6 7 に記載のガスクラスレートの製造装置。

6 9. 前記ラインミキサーを、前記反応管路の上流側に少なくとも 1 台設けると共に、前記反応管路の途中に単数又は複数のラインミキサーを設けた請求の範囲 5 4 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 0. 前記ラインミキサーは、原料ガスの微細気泡を発生させるものである請求の範囲 6 9 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 1. さらに、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有する請求の範囲 6 9 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 2. さらに、前記ラインミキサーの下流側にライン圧力を調整する圧力調整手段を有する請求の範囲 7 0 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 3. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲 6 9 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 4. さらに、前記ラインミキサーの下流側に、ラインを流れる流体の流速を調整する流速調整手段を有する請求の範囲 7 0 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 5. さらに、該反応管路に対して着脱可能に連結されて前記反応管路で生成されたガスクラスレートを貯留すると共に、ガスクラスレート充填後に取り外されて輸

送に供される輸送用タンクを有する請求の範囲 4 1 に記載のガスクラスレート製造装置。

7 6. さらに、生成されたガスクラスレートを濃縮する濃縮装置又は生成されたガスクラスレートと原料液を分離する分離装置を有する請求の範囲 7 5 に記載のガスクラスレート製造装置。

図 1

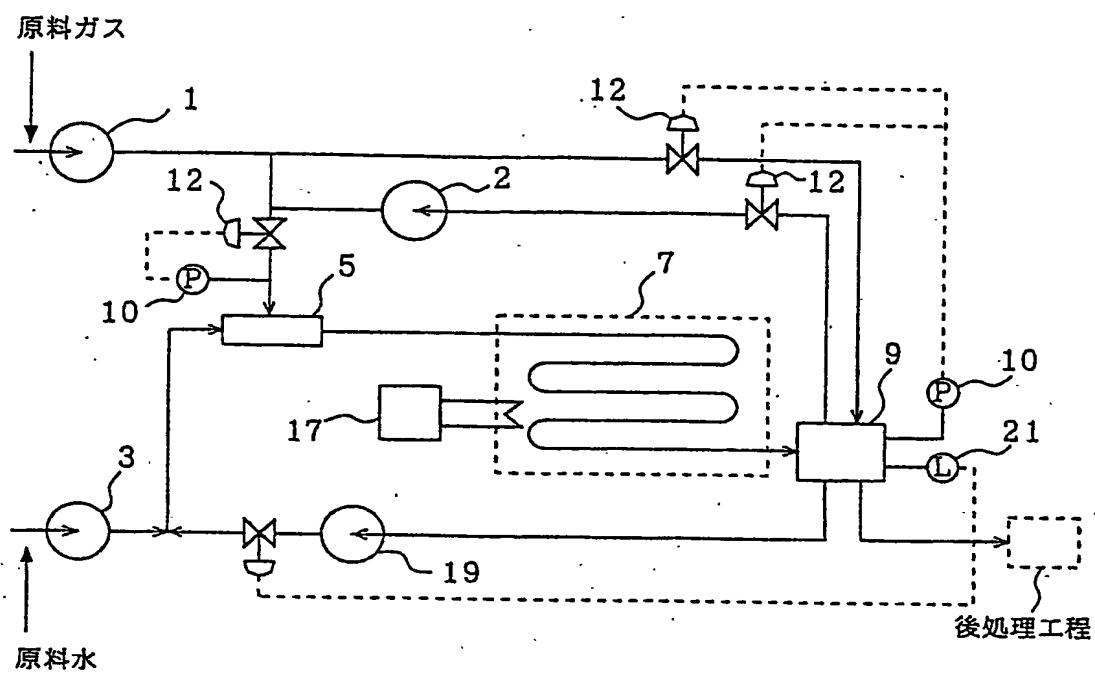


図 2

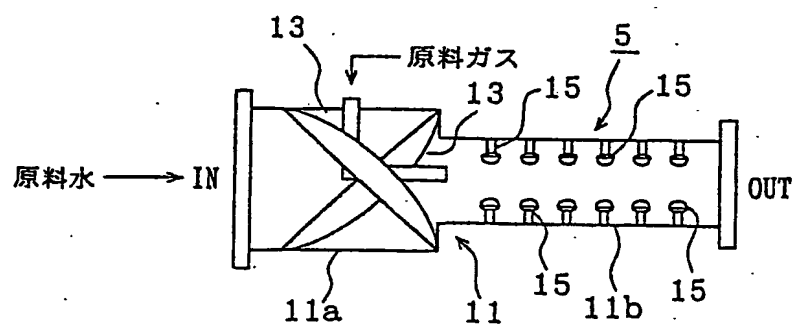


图 3

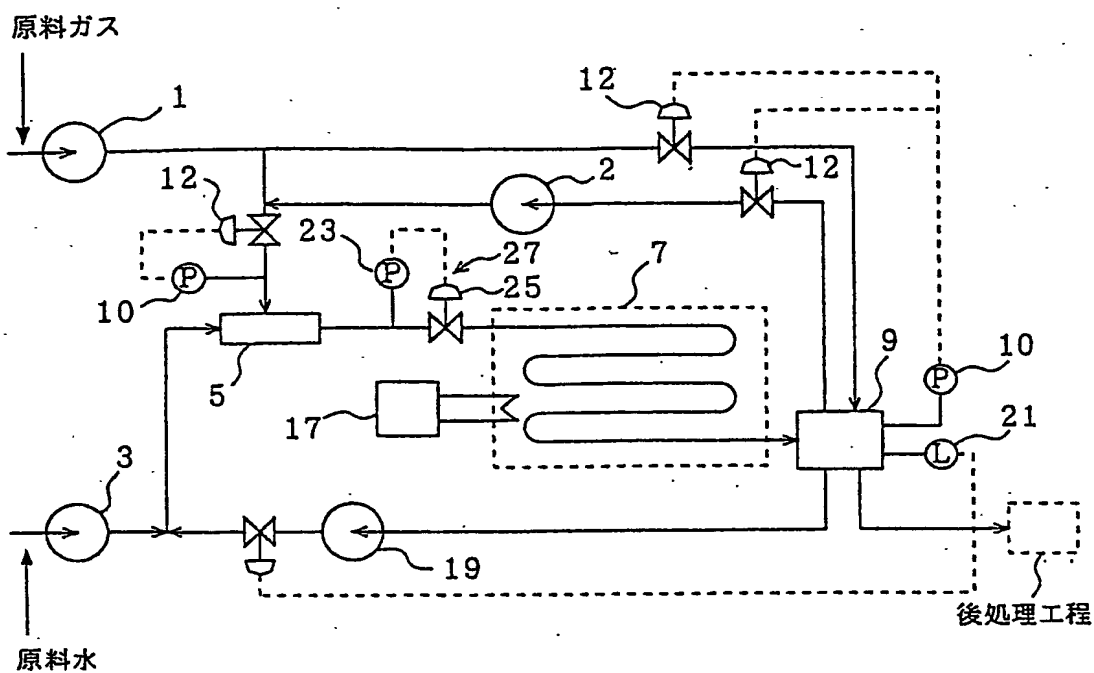


图 4

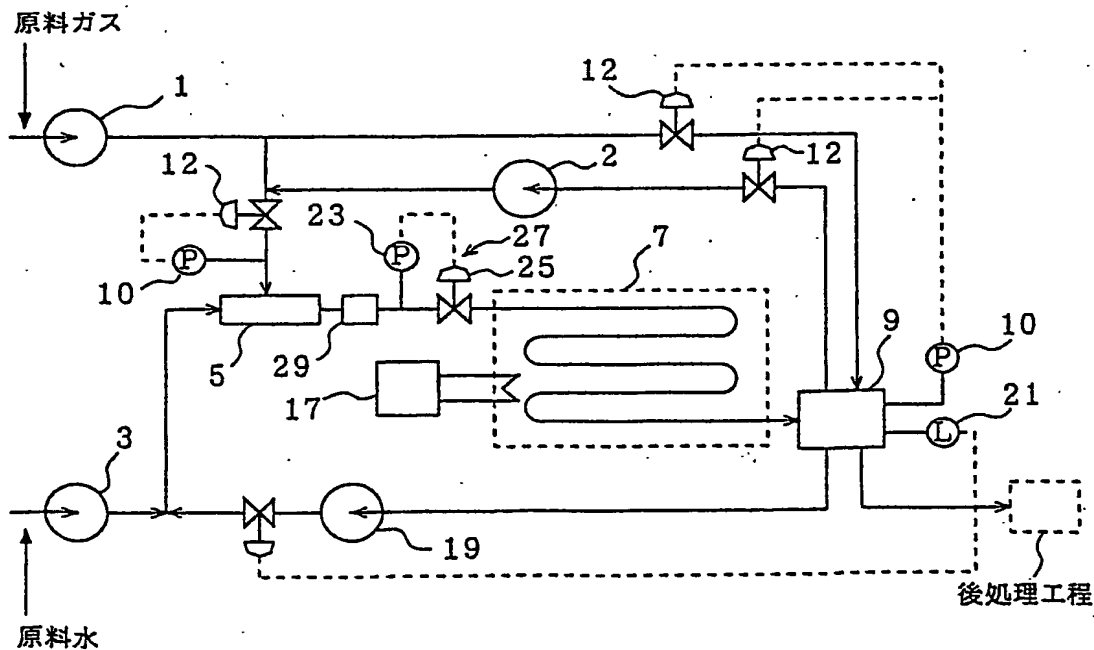


図 5

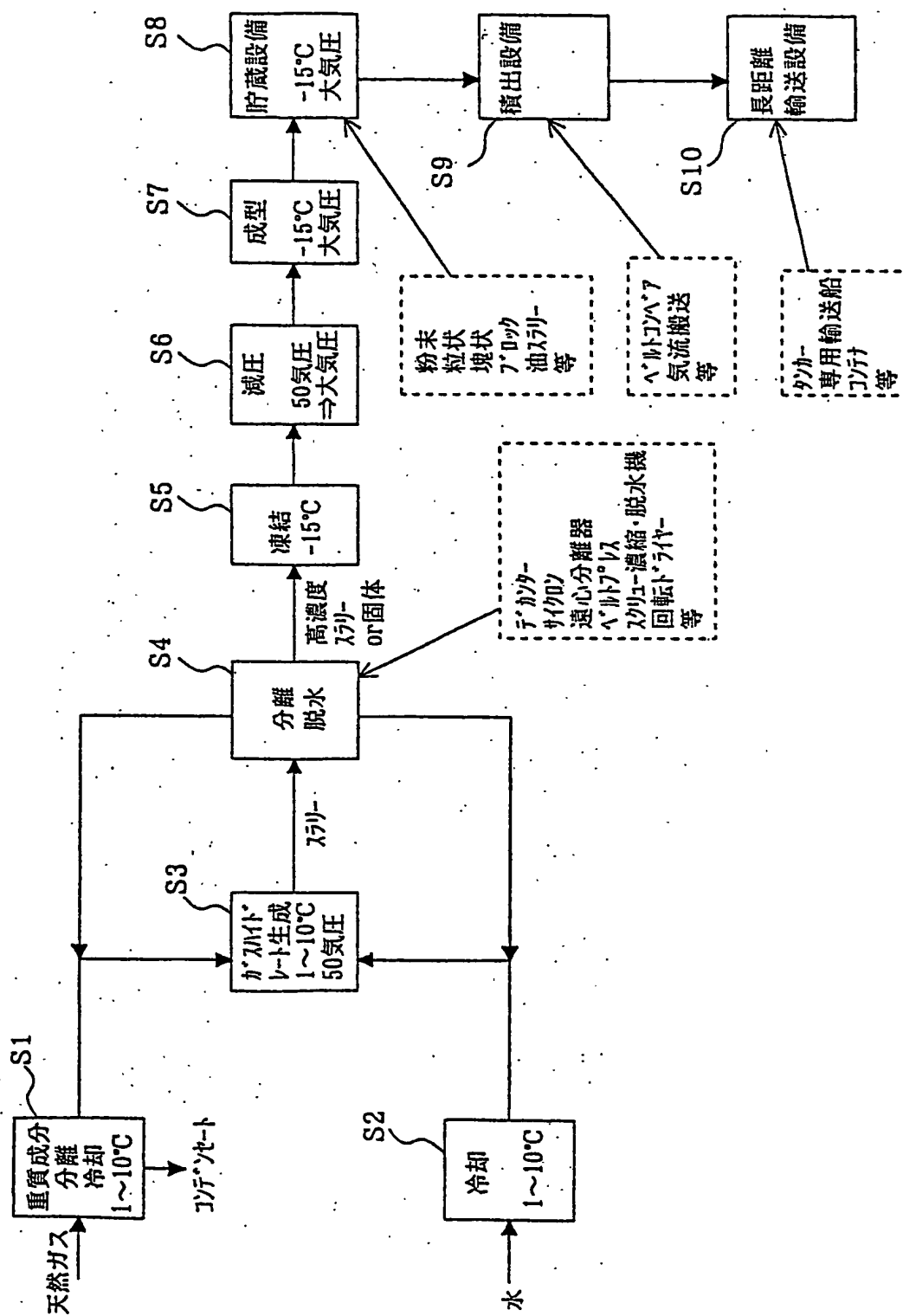
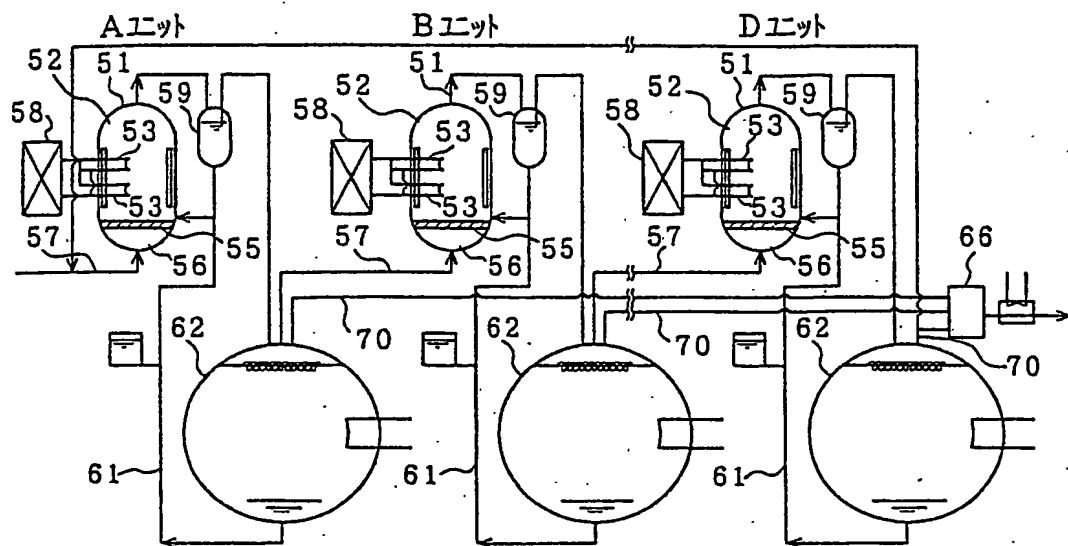
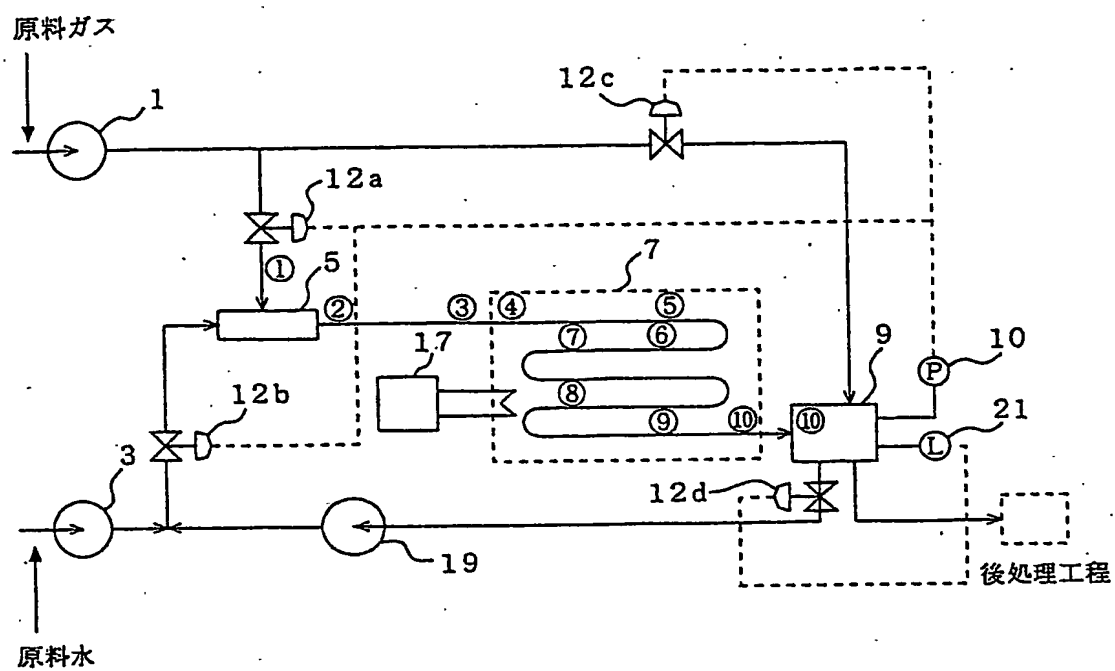


図 6



5/19

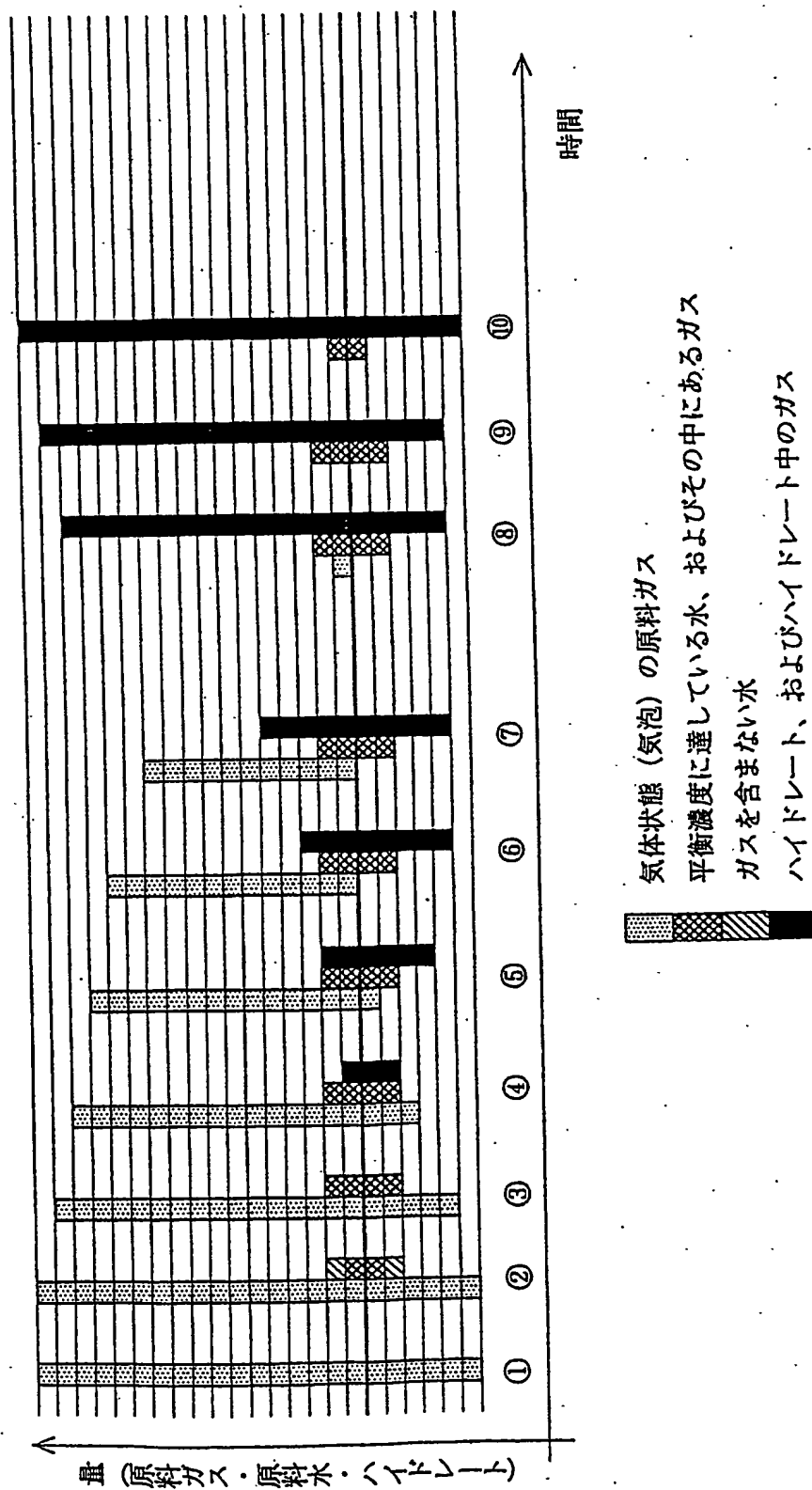
図7



6/19

図8

太線から上がメタン、下がプロパン



7/19

図 9

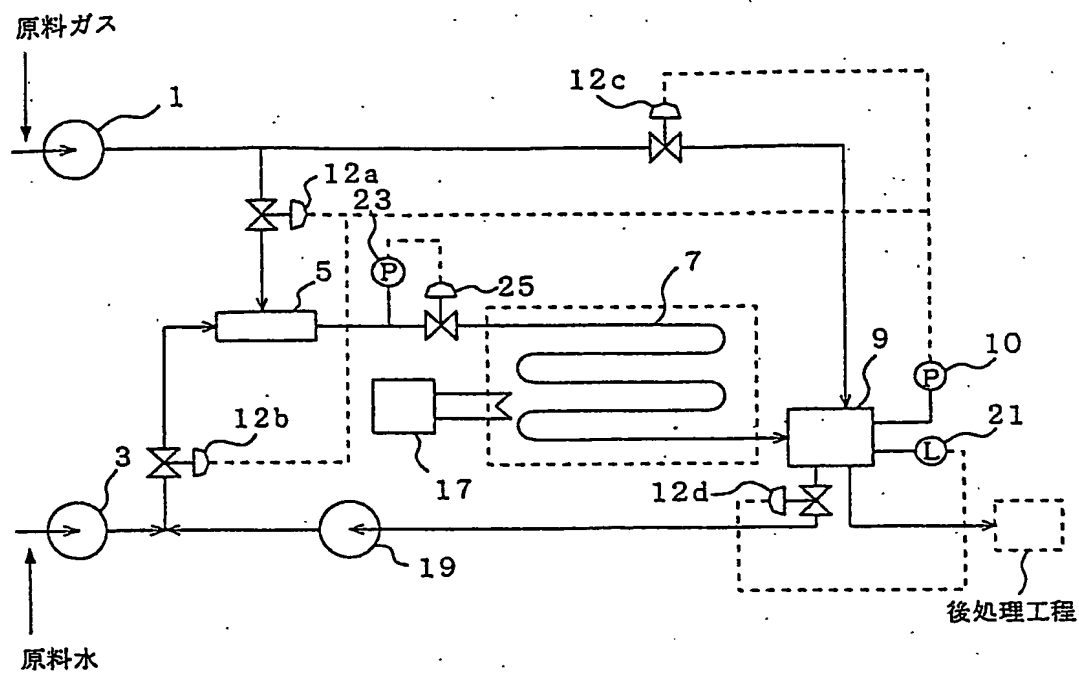
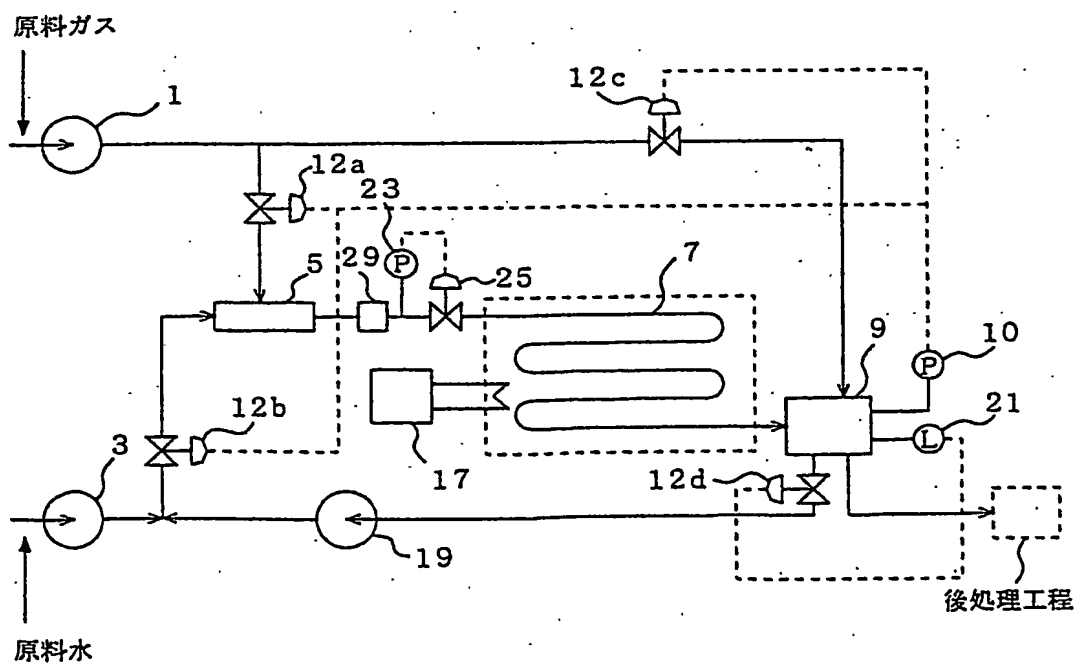


図 10



11 図

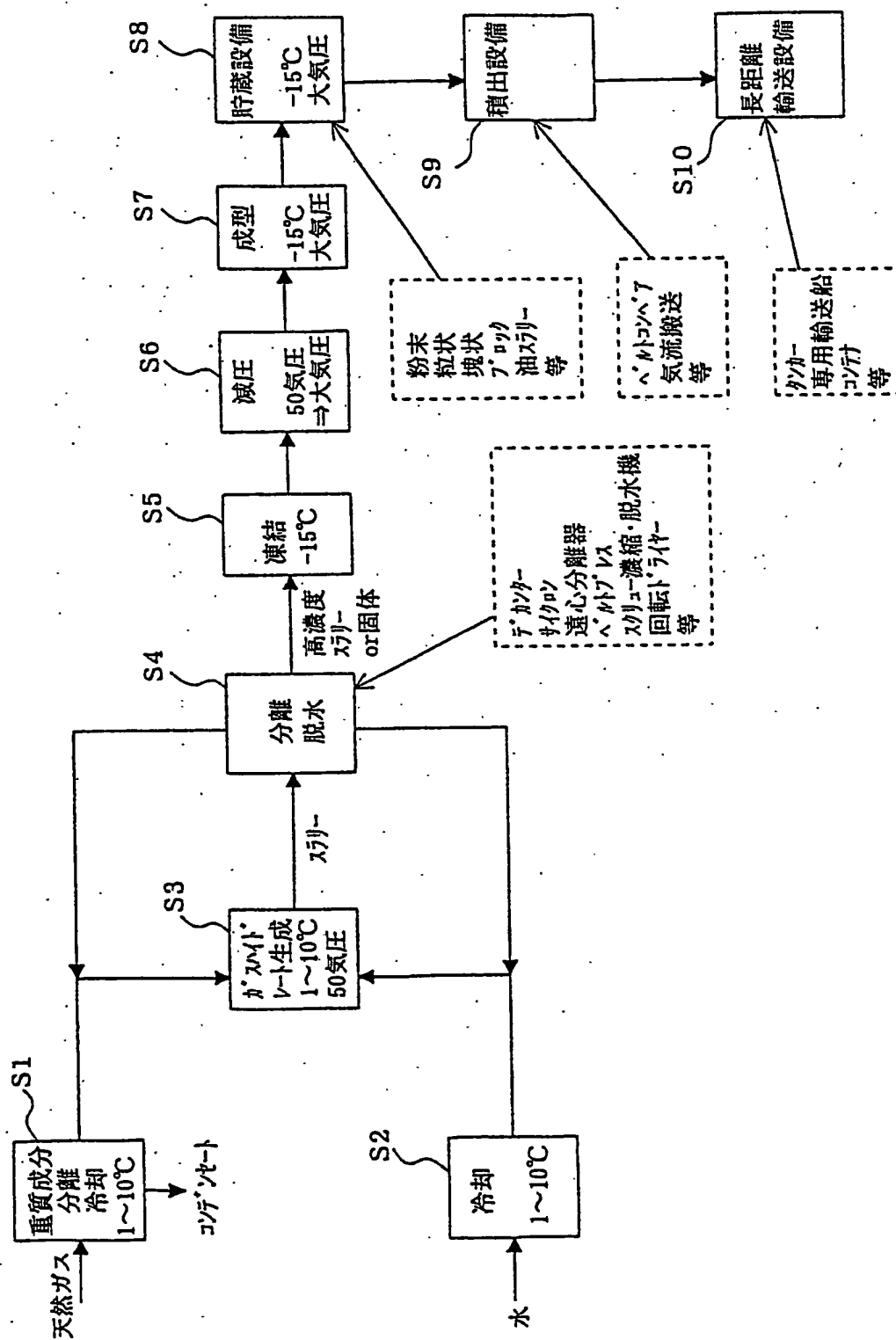
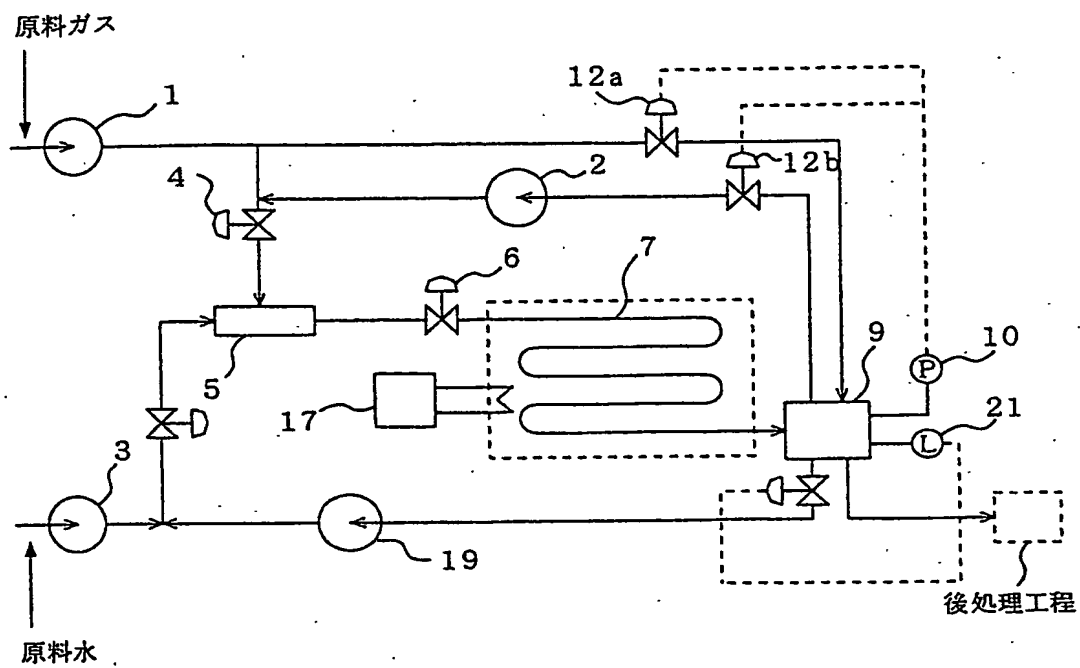
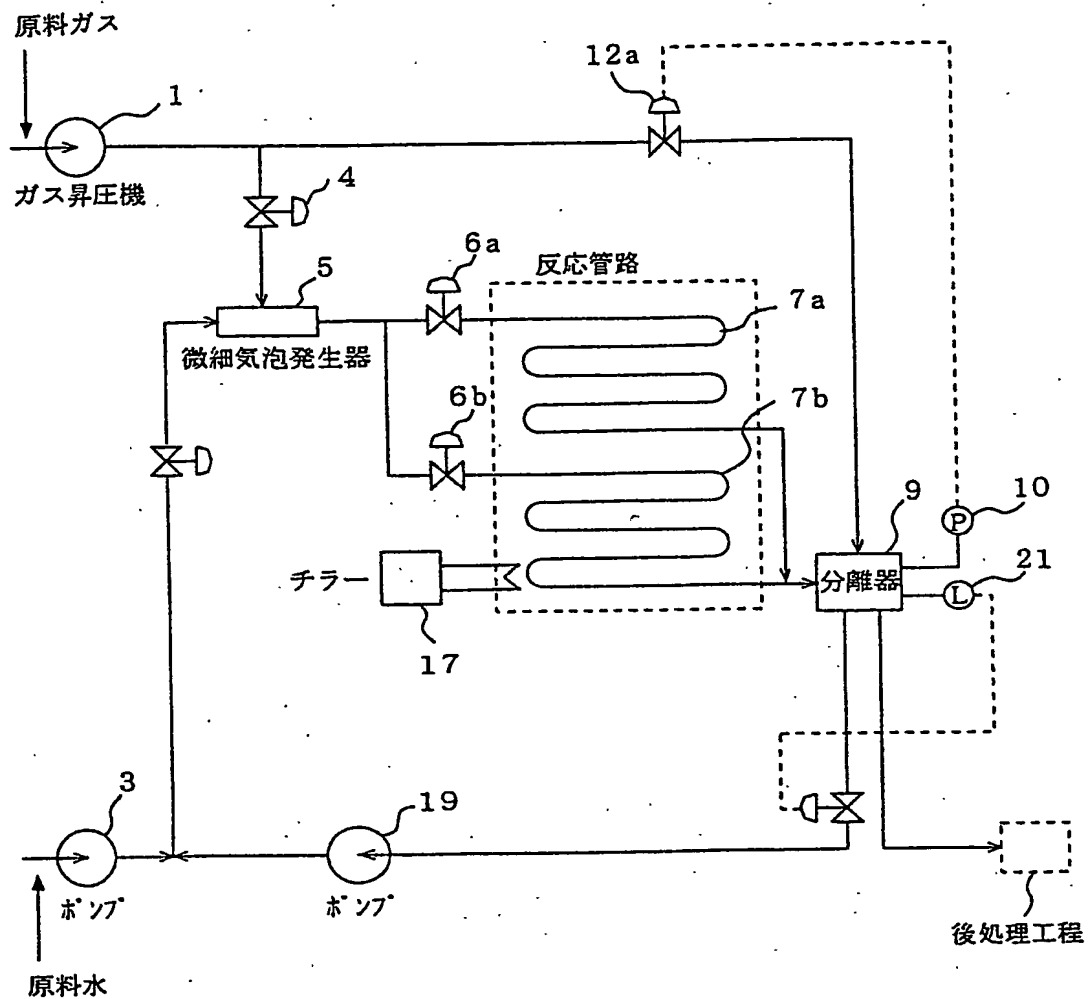


図12



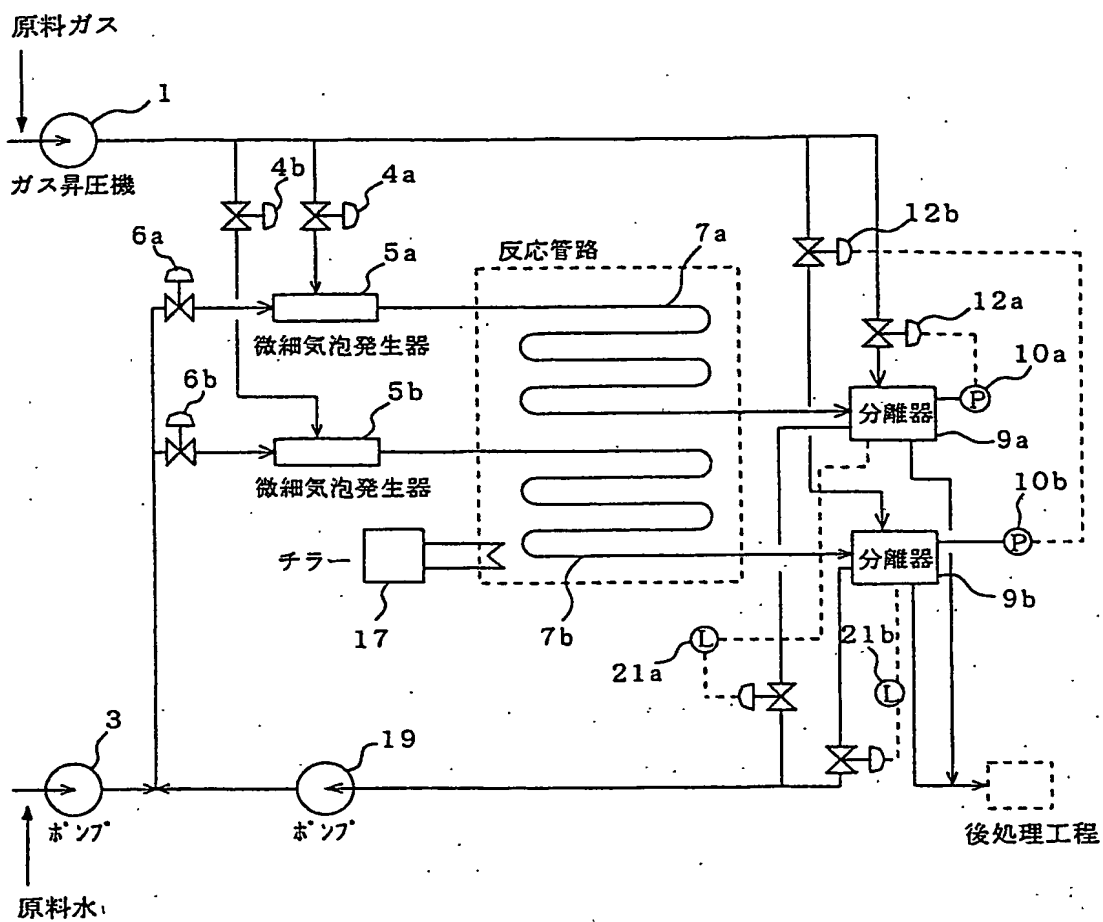
10/19

図 13



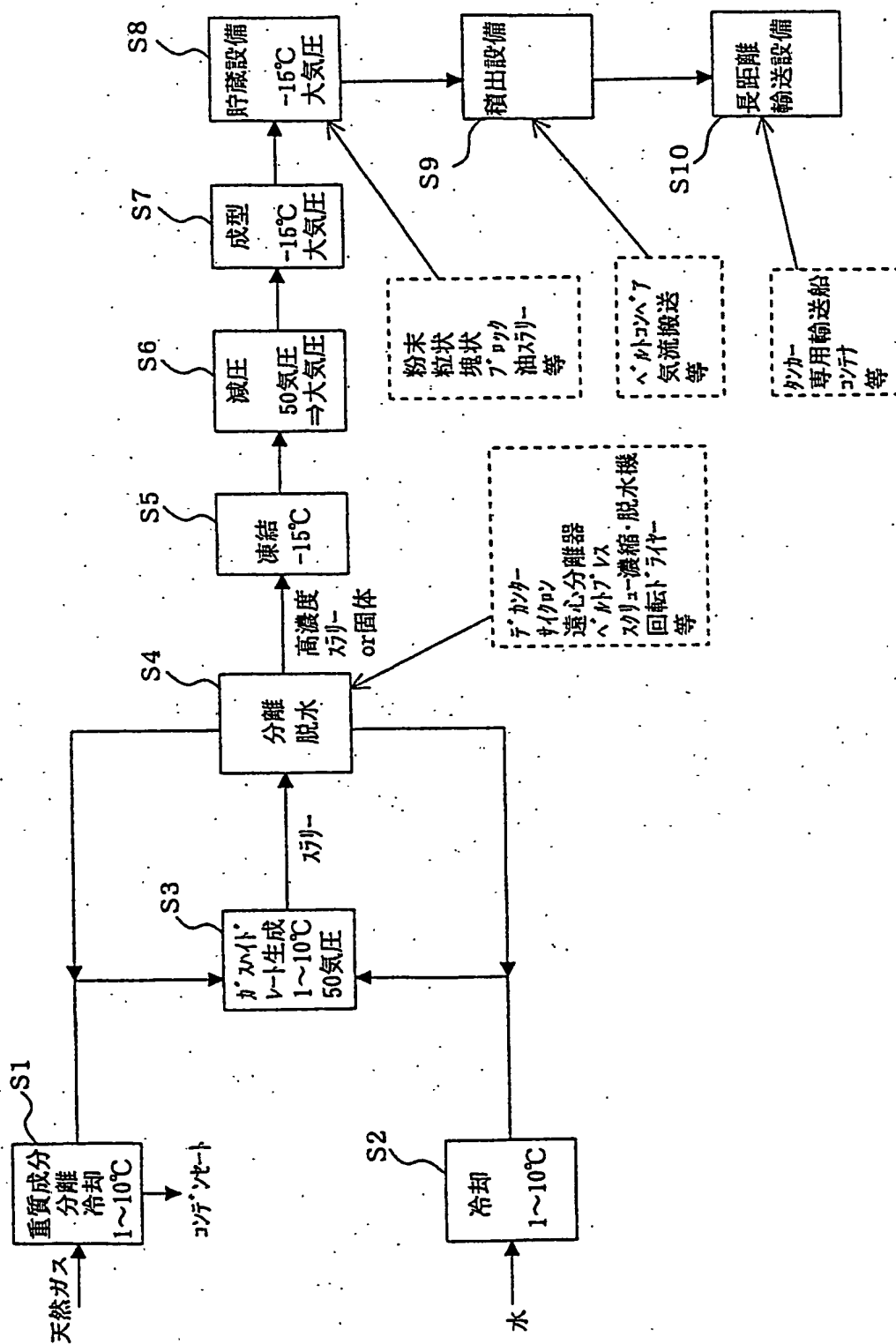
11/19

図 14



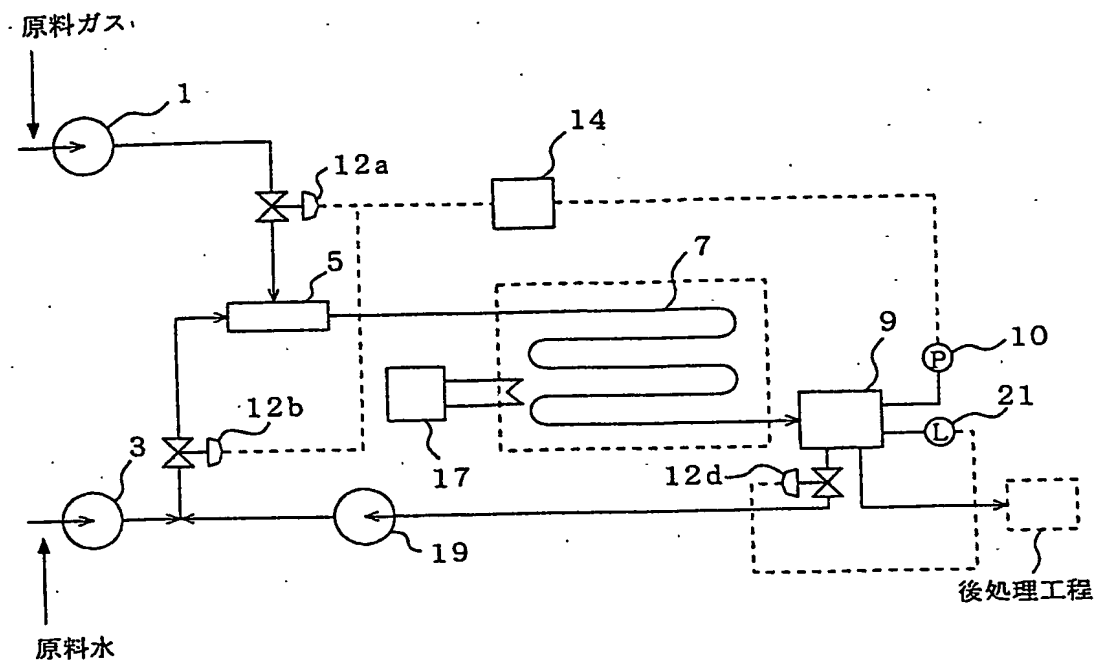
12/19

図15



13/19

図 16



14/19

図17

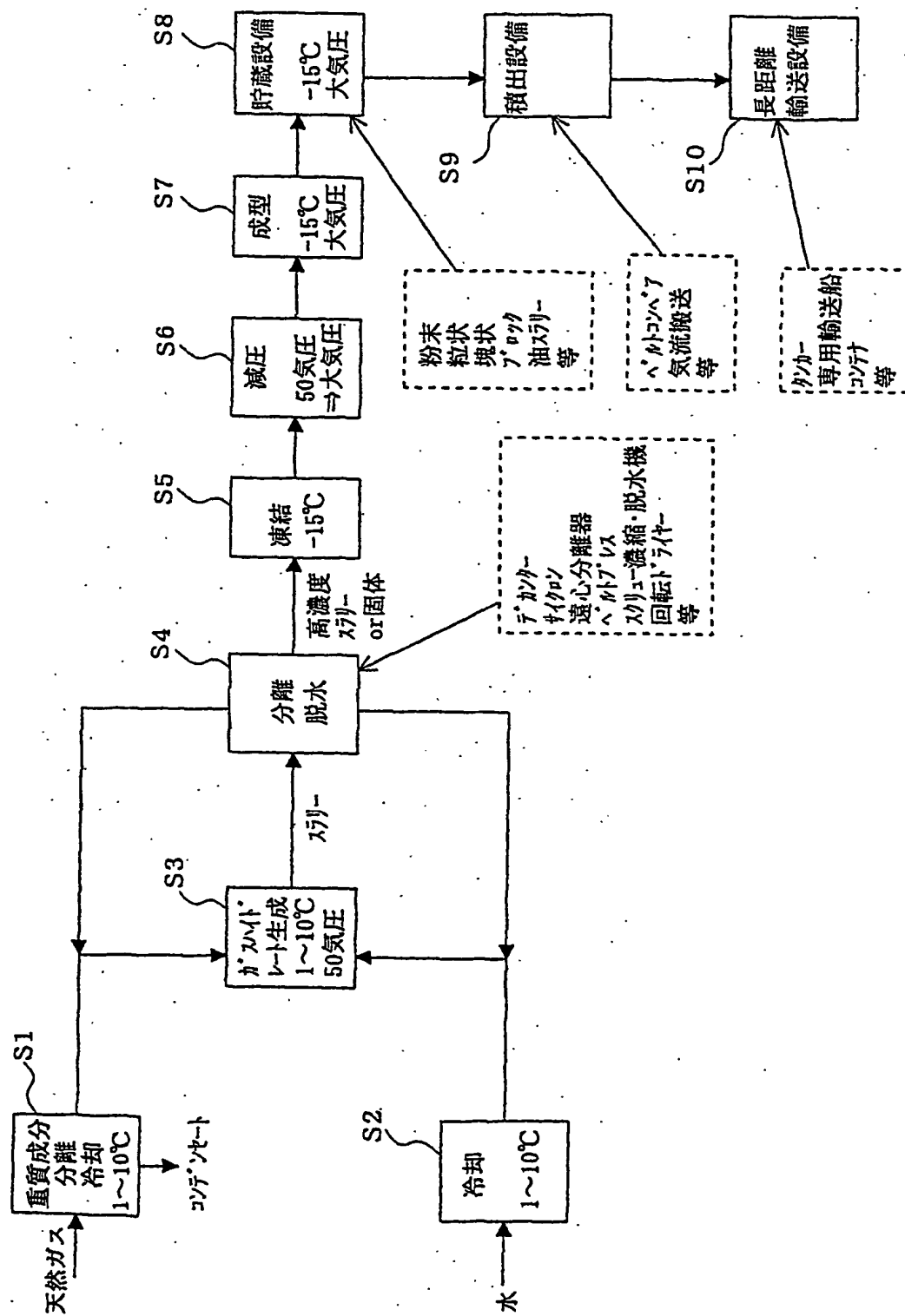


図 18

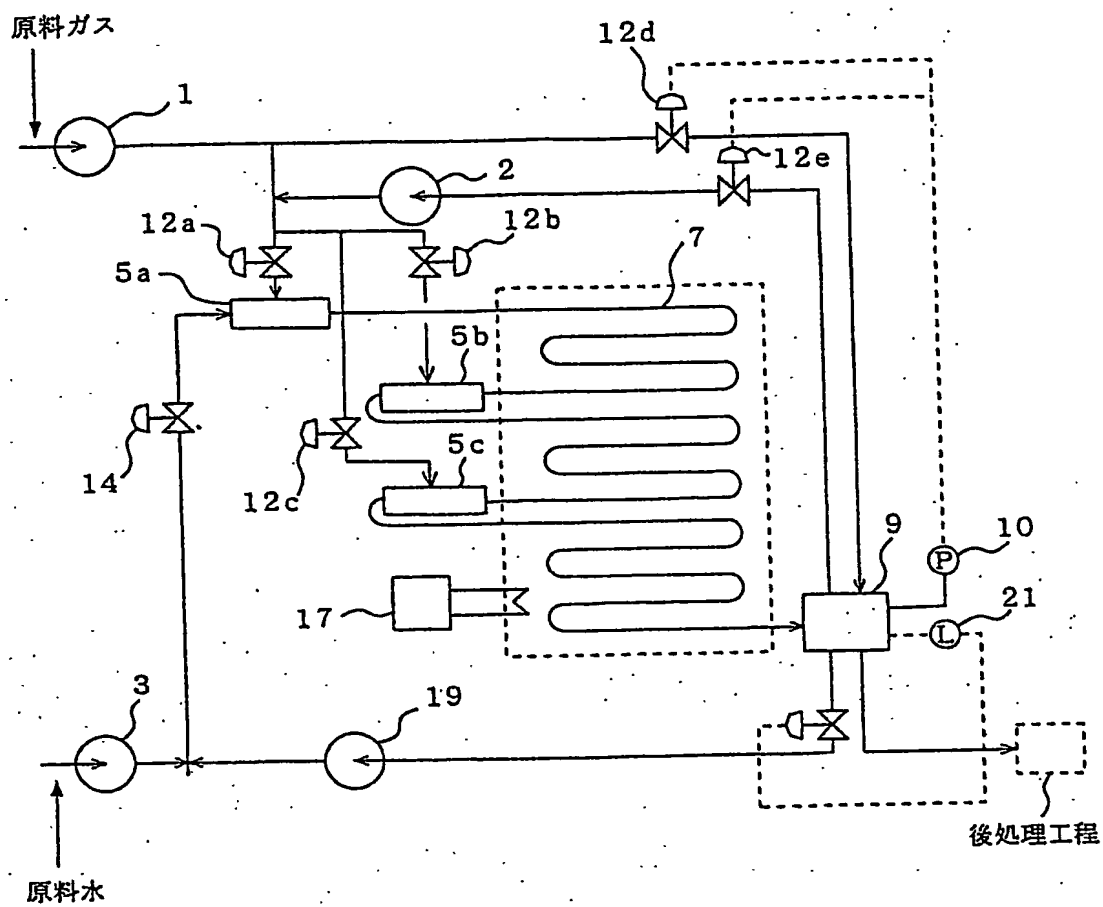
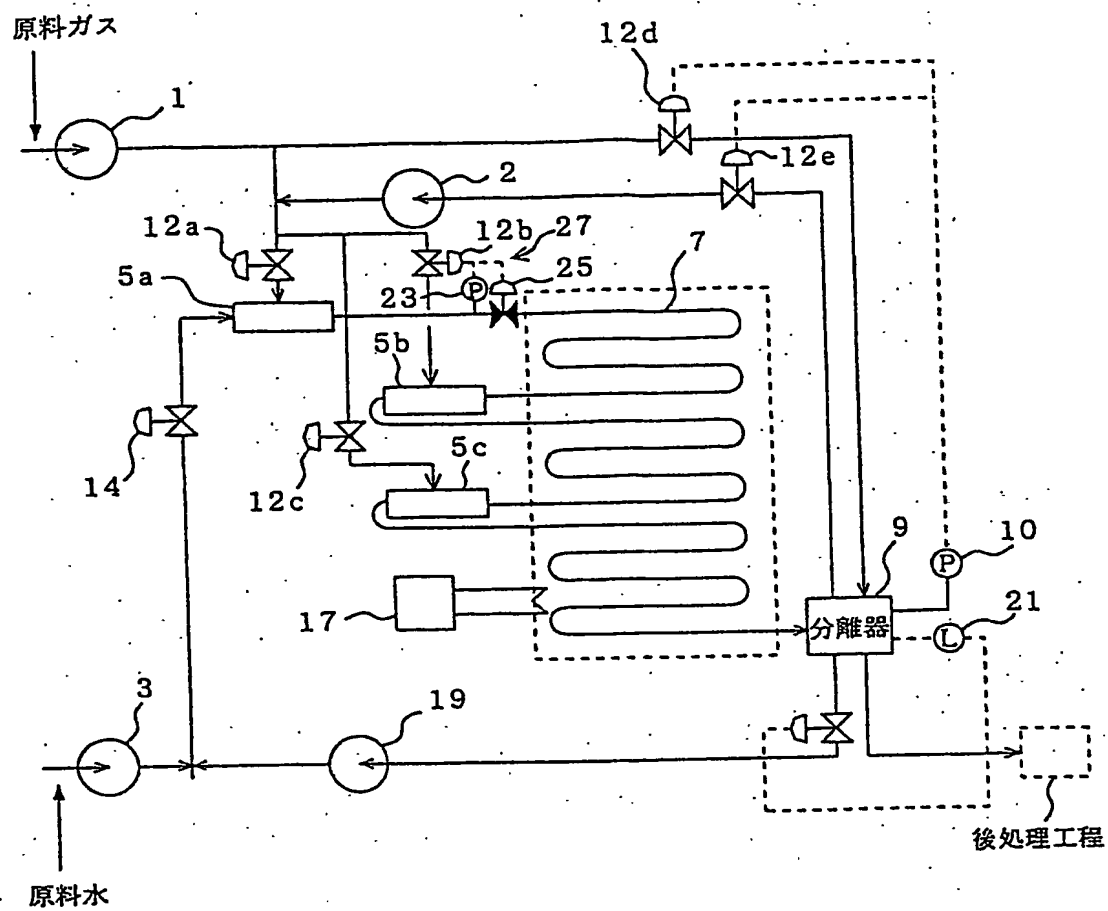


図 19



18/19

図 21

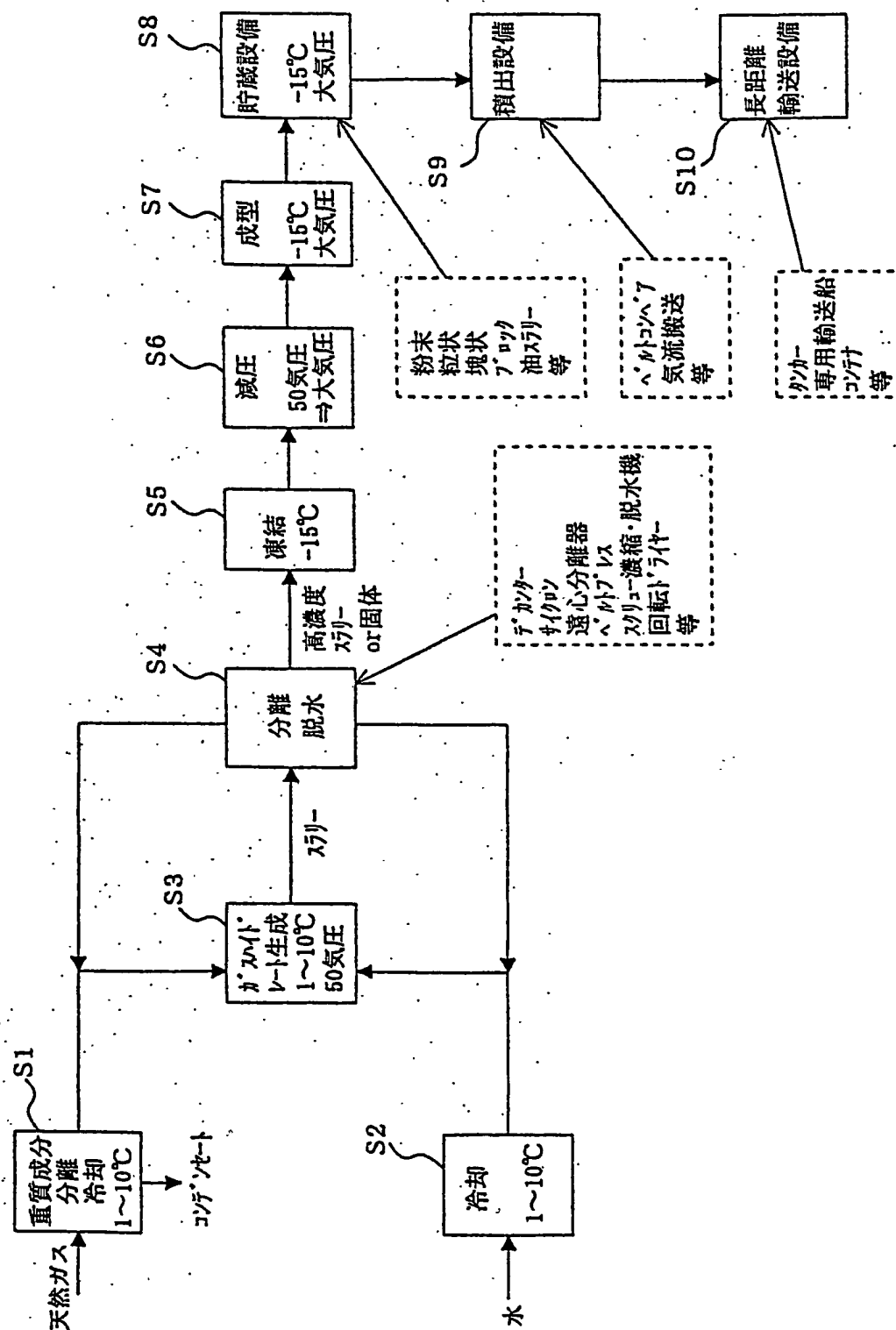
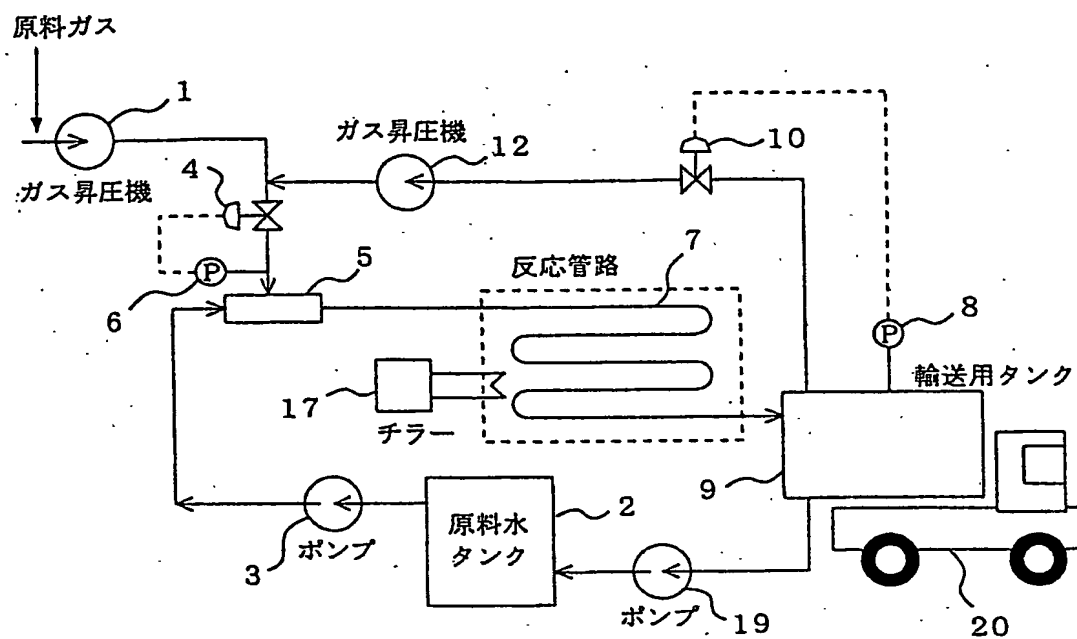


図 2 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/12496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10L3/00, C07C7/20, 9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10L3/00, C07C7/20, 9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, E Y, E	JP 2002-356685 A (NKK Corp.), 13 December, 2002 (13.12.02), Full text (Family: none)	1-76 34, 57-62
Y	JP 2001-233801 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 August, 2001 (28.08.01), Full text (Family: none)	34, 57-62
A	JP 2001-10985 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	1-76

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2003 (25.02.03)Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP02/12496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-72615 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Full text (Family: none)	1-76

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C10L3/00, C07C7/20, 9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C10L3/00, C07C7/20, 9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, E Y, E	J P 2002-356685 A (日本鋼管株式会社) 200 2. 12. 13 全文 (ファミリーなし)	1-76 34, 57-62
Y	J P 2001-233801 A (経済産業省産業技術総合研究 所長) 2001. 08. 28 全文 (ファミリーなし)	34, 57-62
A	J P 2001-10985 A (三井造船株式会社) 2001. 01. 16 全文 (ファミリーなし)	1-76
A	J P 2001-72615 A (石川島播磨重工業株式会社) 2	1-76

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 02. 03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4 V

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	001.03.21 全文 (ファミリーなし)	